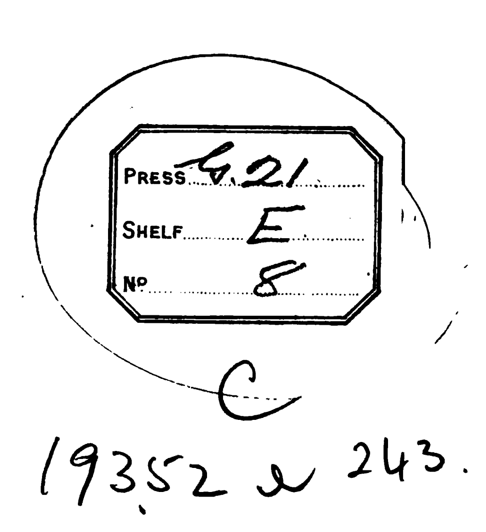



600041264N


PRESS G.21
SHELF E
Nº 8
C



TYPOGRAPHIE FIRMIN-DIDOT. — MESNIL (EURE).

MANUEL

DE

CHIMIE MÉDICALE

ET PHARMACEUTIQUE,

PAR

ALFRED RICHE,

Professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Paris,
Membre de l'Académie de médecine.

AVEC 126 FIGURES INTERCALÉES DANS LE TEXTE.

TROISIÈME ÉDITION.

PARIS,

LIBRAIRIE GERMER BAILLIÈRE ET Cie
108, BOULEV. SAINT-GERMAIN
(au coin de la rue Hautefeuille).

LIBRAIRIE FIRMIN-DIDOT ET Cie,
IMPRIMEURS DE L'INSTITUT
56, rue Jacob.

1881.

TYPOGRAPHIE FIRMIN-DIDOT. — MESNIL (EURE).

MANUEL

DE

CHIMIE MÉDICALE

ET PHARMACEUTIQUE,

PAR

ALFRED RICHE,

Professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Paris,
Membre de l'Académie de médecine.

AVEC 126 FIGURES INTERCALÉES DANS LE TEXTE.

TROISIÈME ÉDITION.

PARIS,

LIBRAIRIE GERMER BAILLIÈRE ET Cie
108, BOULEV. SAINT-GERMAIN
(au coin de la rue Hautefeuille).

LIBRAIRIE FIRMIN-DIDOT ET Cie,
IMPRIMEURS DE L'INSTITUT
56, rue Jacob.

1881.

PRÉFACE

DE LA PREMIÈRE ÉDITION.

Quel que soit le but qu'on se propose en faisant l'étude de la chimie, que l'on se destine à la pharmacie, à la médecine, à l'agriculture, à l'industrie, ou à la science pure, il est un fonds commun que chacun doit connaître et qui constitue la chimie générale.

Outre ces points fondamentaux, le médecin et le pharmacien trouveront dans ce traité des renseignements sommaires, mais suffisants, j'espère, sur les questions qui intéressent l'art de guérir. Ainsi, après avoir décrit la préparation et les propriétés physiques et chimiques de l'acide sulfurique, de l'iodure de potassium et de l'acide cyanhydrique, j'indique les procédés par lesquels on constate la pureté ou le degré d'altération de ces corps, leur action sur l'économie, la manière de combattre leurs effets sur l'organisme, et les méthodes qui servent à reconnaître leur présence dans le cas d'empoisonnement. J'ai donné un développement considérable à la chimie biologique, qui n'est qu'effleurée dans la plupart des ouvrages, et j'appelle d'une façon toute spéciale l'attention des personnes éloignées des laboratoires de chimie, sur les pages où il est question des essais du lait, du sang, de l'urine, des calculs. J'ai choisi, autant que possible, un procédé simple dans sa manipulation, et je l'ai décrit minutieusement afin que le pharmacien et le médecin puissent l'appliquer celui-là dans son officine, celui-ci dans son ca-

binet, et arriver, sans trop de difficultés, à suivre chaque jour la marche de la maladie et l'effet des médicaments.

J'ai fait usage de la notation en équivalents qui possède un immense avantage. Elle est indépendante de toute hypothèse, elle ne préjuge rien sur la constitution des corps, et dans l'état actuel de la science c'est, à mon sens, le parti le plus sage. Cependant, comme la notation atomique ou moléculaire est enseignée à la Faculté de médecine, j'ai résumé cette théorie, et j'ai donné pour chaque corps important la formule moléculaire à côté de la formule en équivalents : par conséquent, les étudiants pourront apprendre l'un et l'autre système.

Des imperfections, des fautes même, se seront glissées dans cet ouvrage ; j'espère que le lecteur n'en trouvera pas de graves, et qu'il voudra bien les excuser.

Ce traité est pour la chimie minérale la reproduction de mon cours à l'École de pharmacie. J'ai, dans la partie toxicologique, beaucoup emprunté à mon collègue et ami M. Bouis, et à MM. Tardieu et Roussin. Le cours de M. Berthelot à l'École de pharmacie m'a servi de guide pour la chimie organique, et j'y ai puisé notamment une classification qui m'a paru aussi simple que rationnelle, et que le nom de son auteur me dispense de louer davantage.

A. Riche.

NOTE SUR LA TROISIÈME ÉDITION.

J'ai continué à suivre la notation en équivalents, et s'il était besoin de me justifier, je citerais les paroles suivantes que prononçait M. Berthelot, le 12 juillet 1880, dans une communication à l'Académie des sciences :

« Une seule loi demeure applicable aux éléments avec un caractère absolu et universel : c'est l'invariabilité des rapports de poids suivant lesquels les éléments se com-

binent entr'eux, c'est-à-dire la notion même des équivalents. C'est aujourd'hui le seul fondement inébranlable de la science chimique. »

J'ajouterai que cette notation est suivie dans l'enseignement de MM. Sainte-Claire Deville et Troost à la Sorbonne, de MM. Cahours et Frémy à l'École polytechnique, au Muséum d'histoire naturelle, à l'École centrale des Arts et Manufactures, et au Conservatoire des Arts et Métiers.

Il me semble qu'on n'aurait pas dû prendre pour base de l'enseignement officiel le système atomique qui, pour ses promoteurs même, présente encore beaucoup de points en discussion, et qui est contesté par une grande partie des savants qui sont à la tête de la science française. Il en résulte dans l'esprit des élèves une confusion qui les décourage, et tous ceux qui ont des examens à faire subir le constatent chaque jour avec un vif regret. On voit nombre d'étudiants, laissant plus ou moins de côté l'étude des faits, s'attacher surtout à ces théories; on voit les élèves de deux écoles voisines ne plus s'entendre dans leur langage.

Pour éviter ce dernier inconvénient, j'ai mis en tête de chaque corps le poids de l'atome et celui de la molécule, et j'ai donné (36), (50), (80 *bis*) des explications détaillées sur la théorie atomique.

J'ai employé tantôt les formules dualistiques, tantôt les formules unitaires, en choisissant celles qui se prêtent le plus simplement à l'explication de la préparation décrite, de la réaction examinée. Cela serait incorrect, et, par suite, inadmissible si j'entendais représenter par l'arrangement de la formule l'arrangement des éléments dans les composés, mais telle n'est pas ma pensée : je veux simplement faire comprendre le plus facilement à un élève le mode de préparation, ou la nature de la réaction.

Or, quoi de plus simple que la nomenclature dualistique pour expliquer les lois de Berthollet?

L'acide sulfurique est bibasique; sa formule vraie est $S^2H^2O^8$, je l'emploie pour faire comprendre son action sur les bases. Mais n'est-il pas préférable, quand il s'agit de montrer à un débutant sa réduction, son changement en acide sulfureux, d'écrire :

$$SO^3 \text{ et } SO^2 ?$$

La partie pratique de la chimie animale, et notamment l'analyse des urines, a reçu de nombreux développements.

Enfin, l'on trouvera dans cette édition des détails précis sur la détermination des métaux et des alliages usuels, sur l'analyse commerciale des sucres, du beurre, de la margarine, et sur l'essai des mélanges de corps résineux, d'acides gras, et d'huiles grasses et minérales, parce que la solution de ces problèmes est souvent demandée aux praticiens.

Paris, le 1er septembre 1880.

ALFRED RICHE.

TABLE DES ÉQUIVALENTS.

MÉTALLOÏDES.

Hydrogène	H	1,00

1re famille.

Fluor	Fl	19,00
Chlore	Cl	35,46
Brome	Br	79,95
Iode	I	126,85

2e famille.

Oxygène	O	8,00
Soufre	S	16,00
Sélénium	Se	39,75
Tellure	Te	64,50

3e famille.

Azote	Az	14,00
Phosphore	Ph	31,00
Arsenic	As	75,00
Antimoine	Sb	122,00

4e famille.

Carbone	C	6,00
Bore	Bo	10,89
Silicium	Si	14,00

MÉTAUX.

1re classe.

Potassium	K	39,14
Sodium	Na	23,00
Lithium	Li	7,02
Rubidium	Rb	85,00
Cæsium	Cs	124,00
Thallium	»	»
Barium	Ba	68,50

Strontium	Sr	43,75
Calcium	Ca	20,00

2ᵉ *classe.*

Magnésium	Mg	12,00
Manganèse	Mn	27,50
Aluminium	Al	13,75
Glucinium	Gl	6,96
Zirconium	Zr	33,58
Yttrium	Y	32,18
Thorium	Th	59,50
Cerium	Ce	47,25
Lanthane	La	48,00
Didyme	Di	»
Erbium	Er	»
Terbium	Ter	»
Gallium		
Indium		

3ᵉ *classe.*

Fer	Fe	28,00
Nickel	Ni	29,50
Cobalt	Co	29,50
Chrome	Cr	26,28
Zinc	Zn	32,75
Cadmium	Cd	56,00
Vanadium	Va	68,46
Uranium	U	60,00

4ᵉ *classe.*

Tungstène	Tu	92,00
Molybdène	Mo	48,00
Osmium	Os	99,50
Niobium	Nio	»
Pelopium	Pe	»
Tantale	Ta	92,29
Titane	Ti	25,10
Étain	Sn	59,00

5ᵉ *classe.*

Cuivre	Cu	31,75
omb	Pb	103,50
muth	Bi	210,00

6e classe.

Mercure.............	Hg..........	100,00
Argent......	Ag..........	107,93
Or.................	Au..........	98,20
Platine..............	Pt...........	98,50
Palladium...........	Pd..........	53,25
Iridium..............	Ir...........	98,59
Rhodium............	Rh...........	52,16
Ruthénium...... ...	Ru..........	52,16

On a tout récemment annoncé l'existence de trois métaux nouveaux :

l'Ytterbium,
le Scandium,
le Samarium,
le Thulium,
l'Holmium.

DENSITÉS ET ARÉOMÈTRES.

Correspondance des degrés centésimaux et des degrés de Cartier avec les densités.

DEGRÉS CENTÉSIMAUX.	DEGRÉS DE CARTIER.	DENSITÉS CORRESPONDANTES.	DEGRÉS CENTÉSIMAUX.	DEGRÉS DE CARTIER.	DENSITÉS CORRESPONDANTES.	DEGRÉS CENTÉSIMAUX.	DEGRÉS DE CARTIER.	DENSITÉS CORRESPONDANTES.
0	10,0	1,000	34	15,4	0,961	68	25,4	0,896
1	10,2	0,998	35	15,6	0,959	69	25,8	0,893
2	10,4	0,997	36	15,8	0,958	70	26,3	0,891
3	10,6	0,996	37	16,0	0,957	71	26,7	0,888
4	10,8	0,994	38	16,2	0,955	72	27,1	0,886
5	11,0	0,993	39	16,4	0,954	73	27,5	0,883
6	11,2	0,991	40	16,7	0,952	74	28,0	0,880
7	11,3	0,990	41	16,9	0,951	75	28,4	0,878
8	11,5	0,989	42	17,1	0,949	76	28,9	0,875
9	11,7	0,988	43	17,4	0,947	77	29,3	0,873
10	11,8	0,987	44	17,6	0,946	78	29,8	0,870
11	12,0	0,985	45	17,9	0,944	79	30,3	0,867
12	12,1	0,984	46	18,1	0,942	80	30,8	0,864
13	12,3	0,983	47	18,4	0,940	81	31,3	0,862
14	12,4	0,982	48	18,7	0,938	82	31,8	0,859
15	12,6	0,981	49	19,0	0,937	83	32,3	0,856
16	12,7	0,980	50	19,2	0,935	84	32,8	0,853
17	12,8	0,979	51	19,5	0,933	85	33,3	0,850
18	13,0	0,978	52	19,8	0,931	86	33,8	0,847
19	13,1	0,977	53	20,1	0,929	87	34,4	0,844
20	13,2	0,976	54	20,5	0,927	88	35,0	0,841
21	13,4	0,975	55	20,8	0,925	89	35,6	0,838
22	13,5	0,974	56	21,1	0,923	90	36,2	0,835
23	13,7	0,973	57	21,4	0,921	91	36,9	0,831
24	13,8	0,972	58	21,8	0,918	92	37,5	0,828
25	14,0	0,971	59	22,1	0,916	93	38,2	0,824
26	14,1	0,970	60	22,5	0,914	94	38,9	0,820
27	14,3	0,969	61	22,8	0,912	95	39,7	0,817
28	14,4	0,968	62	23,2	0,910	96	40,5	0,813
29	14,6	0,967	63	23,5	0,907	97	41,3	0,809
30	14,7	0,966	64	23,9	0,905	98	42,2	0,804
31	14,9	0,964	65	24,3	0,903	99	43,2	0,799
32	15,0	0,963	66	24,7	0,900	100	44,2	0,795
33	15,2	0,962	67	25,0	0,898			

Rapports des degrés de l'aréomètre Baumé avec le poids du litre de liquide pesé dans l'air, sous la pression 760mm à la température 12°,5 C.

DEGRÉS.	POIDS DU LITRE.	DEGRÉS.	POIDS DU LITRE.	DEGRÉS.	POIDS DU LITRE.	DEGRÉS.	POIDS DU LITRE.
	gr.						
0	998,404	19	1145	38	1342	57	1620
1	1005	20	1154	39	1354	58	1638
2	1012	21	1163	40	1366	59	1656,5
3	1019	22	1172	41	1379	60	1675
4	1026	23	1181,5	42	1392	61	1684
5	1033	24	1191	43	1405	62	1714
6	1040	25	1200,5	44	1418,5	63	1734
7	1047,5	26	1210	45	1432,5	64	1754,5
8	1055	27	1220	46	1446,5	65	1775,5
9	1063	28	1230	47	1460,5	66	1797
10	1070,5	29	1240,5	48	1475	67	1819
11	1078	30	1251	49	1490	68	1841,5
12	1086	31	1262	50	1505	69	1865
13	1094	32	1272,5	51	1520,5	70	1889
14	1102	33	1283	52	1536	71	1914
15	1110,57	34	1295	53	1552,5		
16	1119	35	1306	54	1569		
17	1127,5	36	1318	55	1586		
18	1136	37	1330	56	1603		

Cette table, dressée par MM. Berthelot, Coulier et d'Almeida, peut servir non seulement pour des liquides dont la température est égale à 12°,5, mais aussi pour des liquides dont la température ne diffère pas beaucoup de 12°,5, parce que la dilatation de l'aréomètre est négligeable. Ainsi elle convient parfaitement pour les liquides qui sont à + 15°, et même à une température un peu plus haute.

CORRECTIONS POUR LE DEGRÉ ALCOOMÉTRIQUE.

Table de correction pour les degrés centésimaux de l'alcool mesuré à des températures supérieures ou inférieures à 15 degrés.

TEMPÉRATURE OBSERVÉE.	DEGRÉS ALCOOMÉTRIQUES CORRESPONDANT AUX TEMPÉRATURES OBSERVÉES.							
	45°	50°	55°	60°	80°	85°	90°	95°	100°
0	50,7	55,4	60,2	65,0	84,3	88,9	93,6	98,0	0
1	50,3	55,1	59,9	64,7	84,0	88,7	93,3	97,8	0
2	49,9	54,7	59,5	64,4	83,7	88,5	93,1	97,6	0
3	49,6	54,3	59,2	64,1	83,5	88,2	92,9	97,4	0
4	49,2	54,0	58,9	63,7	83,2	87,9	92,7	97,2	0
5	48,8	53,6	58,5	63,4	82,9	87,7	92,4	97,0	0
6	48,4	53,3	58,1	63,0	82,6	87,4	92,2	96,8	0
7	48,1	52,9	57,8	62,7	82,3	87,2	91,9	96,6	0
8	47,7	52,6	57,5	62,4	82,0	86,9	91,7	96,4	0
9	47,3	52,2	57,1	62,0	81,7	86,6	91,5	96,2	0
10	46,9	51,8	56,8	61,7	81,5	86,4	91,2	96,0	0
11	46,6	51,5	56,4	61,4	81,2	86,1	91,0	95,8	0
12	46,2	51,1	56,0	61,0	80,9	85,8	90,7	95,6	0
13	45,8	50,8	55,7	60,7	80,6	85,5	90,5	95,4	0
14	45,4	50,4	55,3	60,3	80,3	85,3	90,2	95,2	0
15	45,0	50,0	55,0	60,0	80,0	85,0	90,0	95,0	100,0
16	44,6	49,6	54,6	59,6	79,7	84,7	89,7	94,8	99,8
17	44,2	49,3	54,3	59,3	79,4	84,4	89,5	94,6	99,7
18	43,8	48,9	53,9	58,9	79,1	84,1	89,2	94,3	99,5
19	43,5	48,5	53,6	58,6	78,8	83,9	88,9	94,1	99,3
20	43,1	48,2	53,2	58,2	78,5	83,6	88,7	93,9	99,1
21	42,7	47,8	52,9	57,9	78,2	83,3	88,4	93,7	99,0
22	42,3	47,4	52,5	57,5	77,9	83,0	88,2	93,4	98,8
23	41,9	47,0	52,1	57,1	77,6	82,7	87,9	93,2	98,6
24	41,5	46,6	51,8	56,8	77,3	82,4	87,6	93,0	98,4
25	41,1	46,3	51,4	56,5	77,0	82,1	87,4	92,7	98,2
26	40,7	45,9	51,0	56,1	76,7	81,8	87,1	92,5	98,1
27	40,3	45,5	50,7	55,8	76,3	81,5	86,8	92,2	97,9
28	39,9	45,1	50,3	55,4	76,0	81,2	86,5	92,0	97,7
29	39,5	44,7	49,9	55,0	75,7	80,9	86,2	91,7	97,5
30	39,1	44,3	49,6	54,7	75,4	80,6	86,0	91,5	97,3

MANUEL

DE

CHIMIE MÉDICALE

ET PHARMACEUTIQUE.

GÉNÉRALITÉS.

1. **But de la chimie.**— L'étude de la matière, c'est-à-dire de tout ce qui frappe nos sens, peut être faite à deux points de vue fort différents : ou bien on se propose de connaître les caractères extérieurs des corps, leur structure, leurs fonctions, l'état auquel ils se rencontrent dans la nature, et alors on fait de l'histoire *naturelle* proprement dite, de la minéralogie, de la botanique, de la zoologie, suivant l'objet envisagé; ou bien on cherche à se rendre compte des propriétés générales de la matière et de la nature intime des corps, et alors on fait de la physique ou de la chimie, deux sciences intimement liées, et désignées sous le nom de sciences *physiques*. La première a pour but d'arriver à la connaissance des caractères généraux de la matière, la seconde cherche à nous éclairer sur la constitution et sur les propriétés des divers corps de la nature, et à en produire de nouveaux à leur aide.

Le chimiste, pour atteindre la solution de ces problèmes, fait agir sur les substances soumises à son étude la chaleur, l'électricité, la lumière, etc., et les divers corps.

2. **Phénomènes physiques et chimiques.**— Ces actions donnent naissance à deux ordres de phénomènes. Il en est qui n'amènent que des modifications passagères dans l'état du corps : on les désigne sous le nom de *phénomènes* ou de *propriétés physiques*.

Un barreau de fer que l'on approche d'un aimant devient lui-même un aimant, mais il n'éprouve que ce changement dans ses propriétés. Son poids et tous les autres caractères restent les mêmes; et, en outre, dès que l'on écarte l'aimant, le fer perd sa propriété magnétique, et il se retrouve, après cette expérience, identique à ce qu'il était auparavant.

D'autres actions, au contraire, produisent des changements profonds et durables dans les corps : on les appelle *phénomènes* ou *propriétés chimiques* parce qu'elles affectent leur nature, leur constitution, et que la chimie a précisément pour but la connaissance de la nature et de la constitution des corps.

Chauffons un fil de magnésium sur une lampe à esprit-de-vin, aussitôt il prend feu et brûle en jetant un vif éclat. Il était brillant, tenace, malléable; il est devenu terne, pulvérulent et friable. Son poids a varié, il s'est accru considérablement. Abandonnez ce corps à lui-même; jamais il ne reprendra son éclat, sa ténacité, sa malléabilité et son poids primitifs. Que s'est-il donc passé? Le magnésium a soustrait à l'air un de ses principes, l'oxygène, et il s'y est uni d'une manière profonde et durable.

On exprime ce fait, qui est la base de la chimie, en disant que le magnésium et l'oxygène se sont combinés, ou bien qu'il s'est formé une *combinaison chimique* du magnésium et de l'oxygène, et l'on dit que deux corps se combinent, lorsqu'en réagissant l'un sur l'autre ils donnent naissance à une matière essentiellement différente de ses producteurs.

Des milliers de combinaisons chimiques se réalisent autour de nous. Le bois, la bougie brûlent parce que leur substance se combine avec l'oxygène de l'air. Il en est de même pour le fer qui se rouille, pour le cuivre qui se patine à l'air. Lorsque le raisin fermente, que le vin s'aigrit, quand nous respirons, quand nos aliments se digèrent, il se produit et il se détruit des combinaisons chimiques.

Les réactions chimiques ont pour caractère essentiel d'amener des variations dans le poids des substances réagissantes. Il faudrait se garder de conclure de ce fait qu'il y a perte ou gain de matière dans les actions chimiques, il ne se produit que des transformations. Ajoutez au magnésium le poids d'oxygène qui s'est fixé sur lui pendant sa combustion et vous aurez *mathématiquement* le poids de la magnésie. La rouille de fer représente pondéralement la somme des poids de l'oxygène et du fer. Lavoisier a établi que rien ne se perd ni ne se crée dans la nature.

Le chimiste ne procède pas exclusivement par *synthèse* comme lorsqu'il combine le magnésium à l'oxygène, il agit aussi par *analyse*. Nous pourions décomposer la combinaison de magnésium et d'oxygène, mais l'opération serait difficile, tandis que nous pouvons détruire aisément un composé d'oxygène et de mercure tout à fait analogue à la rouille du magnésium et du fer. Si l'on chauffe cette combinaison dans une cornue de verre, elle se détruit par une légère élévation de température, et il se sublime dans le col du vase une matière qui, au lieu d'être rouge et solide comme la rouille de mercure, est blanche et liquide : c'est du mercure, du vif-argent (*fig.* 1).

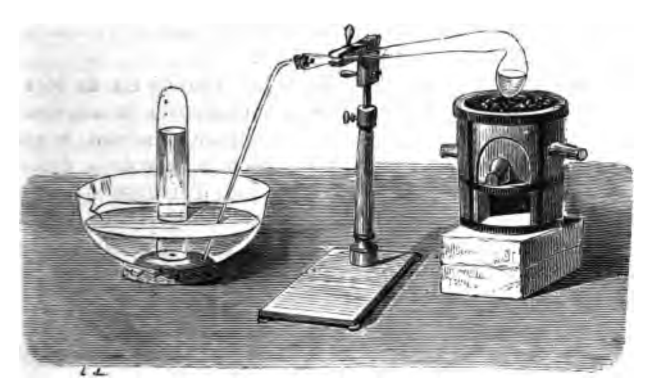


Fig. 1.

Il se dégage en outre un corps aériforme, que l'on recueille en le forçant à passer dans une cloche remplie d'eau plongeant dans un vase contenant aussi de l'eau. Ce gaz n'est pas de l'air, car si l'on y plonge une bougie ne présentant plus que quelques points en ignition, elle se rallume avec éclat ; nous verrons prochainement que cette propriété caractérise un gaz nommé l'oxygène.

3. **Affinité.** — Lorsque deux corps se combinent facilement, et que leur combinaison est stable, on dit qu'ils ont de l'affinité l'un pour l'autre. S'ils s'unissent avec peine, et que le composé se détruise avec facilité, c'est, ajoute-t-on, parce qu'ils ont peu d'affinité mutuelle.

On a alors imaginé l'existence d'une force qui préside aux combinaisons, et on l'a désignée par le nom d'*affinité chimique*.

M. H. Sainte-Claire Deville a très sagement insisté sur les inconvénients de cette supposition qui tend à faire croire que nous savons pourquoi certains corps se combinent et d'autres ne s'unissent pas. Aussi emploierons nous le moins possible cette expression, afin de ne pas encourager cette erreur, et quand nous nous en servirons, il doit être bien convenu que nous voulons simplement exprimer la propriété que possède tel corps de se combiner à tel autre dans une circonstance déterminée.

4. **Corps simples et corps composés.** — Quelque effort que l'on ait tenté, on n'a pas réussi à retirer du mercure et de l'oxygène autre chose que ces substances. On exprime ce fait en disant que le mercure et l'oxygène sont des éléments, des corps simples ou indécomposables.

Le nombre des éléments aujourd'hui connus est de 66 au moins, mais il est variable, car on peut en trouver de nouveaux: témoins le rubidium, le cæsium, le thallium, l'indium, le gallium, isolés dans ces années dernières à la suite de la découverte d'une nouvelle méthode d'analyse, l'analyse spectrale. D'autre part, ce nombre est susceptible de décroître; car tel corps, réputé simple aujourd'hui, est peut-être un composé que l'on ne sait pas réduire en ses éléments. Le nombre des corps simples est donc relatif à l'état de nos connaissances.

Il est manifeste que le mercure et l'oxygène n'ont pas le même aspect. L'un est sans éclat, l'autre est brillant; l'oxygène est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, le mercure en est bon conducteur. Le mercure et les corps simples qui lui ressemblent portent le nom de *métaux*, tandis que l'oxygène et ceux qui ont le même aspect que lui sont appelés corps non métalliques ou *métalloïdes*. On connaît aujourd'hui 16 métalloïdes et 50 métaux, mais il ne faut pas oublier qu'il y a dans la nature une continuité remarquable, qu'elle ne procède jamais par saccades : il est des métalloïdes qui participent à demi des propriétés des métaux, l'antimoine, le tellure, par exemple.

5. **Moyens dont le chimiste fait usage.** — Le but de la chimie est, avons-nous dit, la détermination de la nature des corps. Pour l'atteindre le chimiste se guide surtout sur les phénomènes chimiques. Néanmoins on commence d'ordinaire l'étude d'un corps par l'examen de ses propriétés physiques. Parmi ces propriétés physiques il y en a trois qui rendent de très grands services ; ce sont le point de fusion, le point d'é-

bullition et la cristallisation. Ainsi, l'eau est un corps qui fond à 0°, qui bout à 100° sous la pression de 76 centimètres, et qui cristallise en lames hexaédriques; or ces trois caractères suffisent pour caractériser l'eau.

Nous renvoyons aux traités de physique pour la détermination du point de fusion et du point d'ébullition. Nous allons seulement donner une idée de la cristallisation, mais il est nécessaire de faire connaître auparavant ce que l'on entend par cohésion.

6. Cohésion. — Les divers corps se rencontrent à trois états bien différents; ils sont solides, liquides, ou gazeux. Les solides, — chacun le sait, — offrent une résistance variable, mais toujours assez forte, à la séparation. Les liquides se coupent, se partagent sans effort. Les particules des gaz sont dans un état de répulsion continuel. La forme et le volume des corps solides sont constants, ils ne se modifient pas sans une action mécanique ou une variation de température. Le volume d'un liquide est constant, mais sa forme varie avec celle du vase dans lequel il est renfermé. Le volume et la forme des gaz sont extrêmement variables; ils occupent toute la capacité des vases où ils sont contenus. On exprime ces différences en disant que la cohésion des corps est très variable, qu'elle est forte dans les solides, faible dans les liquides et nulle dans les gaz.

La chaleur produit des modifications profondes dans la cohésion des corps, c'est-à-dire dans leur état physique.

En règle générale, quand on chauffe un corps solide il se dilate, puis il se fond. Élève-t-on davantage la température, il prend l'état gazeux. Mais il arrive, par exception, que certains corps solides sont décomposés par la chaleur avant d'être devenus gazeux ou liquides.

Inversement, un gaz se liquéfie, puis se solidifie quand on le soumet à un abaissement de température gradué et suffisant.

La transformation, si fréquente autour de nous, de la glace en eau liquide et en vapeur d'eau sous l'influence de la chaleur, et le changement inverse, opéré par le froid, sont des preuves de la vérité de l'énoncé précédent.

Certains gaz exigent une réfrigération considérable pour être amenés à l'état liquide et à l'état solide. Dans l'édition précédente, nous disions qu'il en est même quelques-uns que l'on n'a pas encore réussi à liquéfier et à solidifier; aujourd'hui ce desideratum est comblé. Le bioxyde d'azote, l'oxyde de car-

bone, l'azote, l'oxygène et l'hydrogène ont été liquéfiés récemment par deux savants, travaillant isolément, M. Cailletet, et M. R. Pictet, au moyen d'appareils ingénieux où sont combinées une pression énergique, et une réfrigération intense produite par l'évaporation rapide de liquides très difficilement condensables, tels que l'acide sulfureux, le protoxyde d'azote et l'acide carbonique.

7. **Cristallisation.** — Quand un corps solide est amené à l'état liquide ou à l'état gazeux, et qu'on supprime la cause de ce changement d'état, la substance reprend l'état solide. Si ce retour se fait avec rapidité, le corps paraît être pulvérulent, et on dit qu'il est *amorphe*. Quand, au contraire, la solidification s'opère avec lenteur, la substance affecte des formes géométriques d'une grande régularité, le corps est dit *cristallisé*, ou en *cristaux*, et cette propriété se nomme la *cristallisation*.

La cristallisation se réalise par les moyens suivants :

1° *Fusion*. Le soufre et les métaux cristallisent facilement par l'emploi de ce procédé. On chauffe le corps dans un creuset ou dans une terrine en terre, et quand il est fondu on le laisse refroidir jusqu'à ce qu'il se soit formé à la surface un dépôt solide de 2 ou 3 millimètres. Le soufre n'exige qu'une température peu élevée. On perce cette croûte avec une tige en fer et l'on fait écouler le liquide intérieur en inclinant le vase. On détache alors la croûte et on aperçoit sur les parois du vase une géode de cristaux.

2° *Sublimation*. L'iode, l'arsenic, et les autres substances qui se réduisent en vapeurs à une température voisine de leur point de fusion, sont chauffées au point où elles prennent l'état gazeux. Pour l'iode et l'arsenic on fait l'opération dans des cornues en terre. On chauffe seulement le fond du vase ; la matière se sublime dans le col, et, si l'opération est conduite lentement, on obtient de beaux cristaux. Avec l'iode on pourrait opérer dans un ballon ou dans une cornue en verre, à laquelle on adapte un récipient en verre afin de ne perdre aucune vapeur.

3° *Dissolution*. Certains liquides ont la propriété d'absorber les corps solides dans leur intérieur, et de les déposer de nouveau quand on chasse le liquide en le faisant bouillir ou en le laissant évaporer : on dit alors que ces solides sont entrés en dissolution. Ce procédé s'applique très aisément avec l'eau au sel ordinaire, au nitre et aux composés analogues qu'on appelle *sels*. Comme ils sont généralement plus solubles à chaud qu'à froid, on les dissout dans de l'eau chaude, on filtre

si le liquide est trouble, et on le recueille dans un vase où on le laisse refroidir lentement. Quelquefois on a employé trop d'eau et alors la cristallisation n'a pas lieu; dans ce cas on peut évaporer une partie de l'eau en la chauffant, ou en l'abandonnant à l'évaporation spontanée.

L'eau est le dissolvant le plus général : l'alcool, l'éther, la sulfure de carbone, la benzine, sont fréquemment employés pour la dissolution des substances organiques.

Lorsque l'on veut obtenir de beaux cristaux isolés, on détache quelques-uns de ces cristaux, et on les place sur le fond d'un vase contenant le liquide duquel ils se sont déposés, en ayant soin de tenir ce vase dans une pièce non exposée à de grandes variations de température. Seulement, et c'est l'inconvénient de cette méthode, il faut avoir soin de retourner le cristal chaque jour par exemple, ou du moins à des intervalles réguliers, afin que chaque face se développe également.

On peut mieux encore choisir quelques cristaux bien nets et les suspendre dans l'eau mère au moyen d'un fil.

La cristallisation est fréquemment employée pour séparer un corps de petites quantités d'un autre corps soluble dans le même liquide. Le premier se dépose seul par le refroidissement de la liqueur, parce que le second, étant en quantités moindres, trouve assez d'eau pour rester en dissolution. On l'utilise encore pour séparer deux substances inégalement solubles. La moins soluble cristallise la première, et l'autre reste dissoute dans les dernières eaux.

8. Formes cristallines. Loi de symétrie. — Un même corps placé dans des conditions identiques cristallise toujours sous la même forme. Ce corps placé dans des conditions différentes peut cristalliser sous des formes diverses, mais, en général, on peut passer de l'une aux autres en appliquant la règle suivante, due à Haüy le créateur de la cristallographie, nommée la *loi de symétrie*. On peut l'énoncer ainsi : lorsqu'une modification a lieu sur une des parties d'un cristal, cette modification se produit sur toutes les parties identiques de ce cristal.

Système cubique ou régulier. — Supposons un corps cristallisé en cubes, le sel ordinaire par exemple (*fig.* 2). Comme dans le cube tous les angles solides sont identiques, si un de ces angles est remplacé par une face, — ce qu'on exprime en disant qu'il est *tronqué*, — les sept autres angles solides seront remplacés par une face identique, porteront une *troncature* identique; et de plus cette facette sera également inclinée sur les trois faces

du cube parce que ces trois faces sont indentiques. Si l'on suppose ces facettes prolongées jusqu'à leur rencontre mutuelle, on obtiendra un octaèdre parfaitement régulier (*fig.* 3), c'est-à-dire un solide à huit triangles équilatéraux.



Fig. 2.

On dit alors que l'octaèdre régulier est une forme simple dérivée du cube.

Or, si l'on imagine trois lignes partant du centre de chaque face du cube pour aller au centre du carré opposé (*fig.* 2), ces trois lignes se couperont au centre du cristal, et seront égales et perpendiculaires entre elles.



Fig. 3.

Conduisez de même par la pensée trois lignes partant du sommet de chaque angle solide de l'octaèdre et terminées au sommet opposé; ces trois lignes se couperont encore au centre du cristal (*fig.* 3), et seront pareillement égales et perpendiculaires entre elles.

Toutes les formes qui dérivent du cube ou de l'octaèdre régulier par des modifications symétriques sont caractérisées par trois lignes imaginaires, perpendiculaires et égales, partant de points identiques du cristal et passant à son centre : on appelle ces lignes imaginaires des *axes*. On dit alors que toutes ces formes appartiennent à un même système cristallin, et leur ensemble constitue le système cubique, ou système régulier.



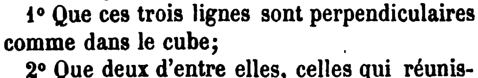
Fig. 4.

Système tétragonal. — Représentons-nous un prisme à base carrée (*fig.* 4), c'est-à-dire un cube dans lequel la hauteur n'a pas la même dimension que les côtés de la base (*fig.* 5). On n'arrivera jamais à cette forme par des modifications symétriques sur le cube ou sur les autres formes du système précédent; dès lors nous sommes conduits à la ranger dans un autre système. Or, si nous joignons par la pensée les

centres des faces opposées par des lignes, comme nous l'avons fait pour le cube, nous voyons :



Fig. 5.



1° Que ces trois lignes sont perpendiculaires comme dans le cube;

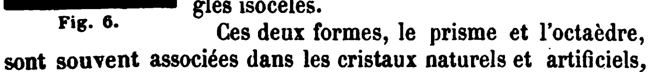
2° Que deux d'entre elles, celles qui réunissent les faces latérales, sont égales; mais, — et c'est la différence avec le cube, — la troisième est de grandeur différente, et elle ne peut égaler les autres qu'à la condition que ce prisme devienne un cube.

Si une troncature se forme sur un des angles de ce prisme, elle se produira sur les sept autres d'une façon identique en vertu de la loi de symétrie. En outre, par suite de cette règle, la facette de troncature sera également inclinée sur les deux faces latérales, parce que celles-ci sont égales, mais elle sera différemment inclinée sur la base, car celle-ci n'est pas égale aux deux faces latérales, ce qui revient à dire que ces facettes ne seront plus des triangles équilatéraux; mais des triangles isocèles. Aussi l'octaèdre qui résultera du prolongement de ces facettes ne sera-t-il plus formé par huit triangles équilatéraux, mais par huit triangles isocèles.



Fig. 6.

Ces deux formes, le prisme et l'octaèdre, sont souvent associées dans les cristaux naturels et artificiels, ce qui veut dire que l'on trouve fréquemment des prismes droits à base carrée terminés par des pointements de l'octaèdre correspondant (*fig.* 6). En résumé, ce système est caractérisé par trois axes perpendiculaires, dont deux seulement sont égaux entre eux.



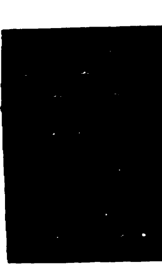


Fig. 7.

Système hexagonal ou rhomboédrique (*fig.* 7). — Représentons-nous un prisme droit à six pans, ses bases sont des hexagones. Supportons-le sur une de ses bases.

Quelque série de modifications symétriques que l'on entreprenne sur les formes des systèmes précédents, on n'arrivera jamais à un prisme hexagonal; donc cette forme n'appartient pas à un des deux systèmes précédents. C'est la forme type d'un troisième système,



c'est-à-dire un prisme où toutes les faces sont des rectangles (*fig.* 12).


Fig. 12.

On n'y arrive pas au moyen de modifications symétriques sur les formes précédentes; ce prisme fait donc partie d'un quatrième système. Menons, comme dans les deux premiers systèmes, des lignes du milieu des faces à la face opposée, on aura encore trois lignes perpendiculaires; mais, comme ces faces sont des rectangles, ces trois axes seront inégaux, et c'est ce qui constitue la différence avec les deux premiers systèmes.

Le prisme droit à base rectangle et l'octaèdre droit à base rhombe se rencontrent fréquemment dans les cristaux.

Système monoklinoédrique. — Supposons un prisme oblique à base carrée (*fig.*13), rectangle (*fig.* 14) ou rhombe (*fig.* 15). On n'arrivera jamais à cette forme, par suite de l'obliquité du prisme, en partant des formes précédentes, qui toutes sont droites; par conséquent ce prisme fait partie d'un cinquième système. Il est semblable au précédent sauf l'obliquité.

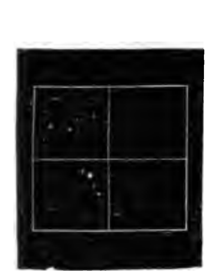

Fig. 13.


Fig. 14.


Fig. 15.

On prend pour axes, comme dans les 1er, 2e, 4e systèmes, trois lignes imaginaires menées par les centres des faces opposées. Comme la base est un carré, un rectangle ou un rhombe, les deux axes dans la base sont perpendiculaires entre eux, et, comme le prisme est oblique, le troisième axe est oblique sur le plan des deux autres.

Le prisme oblique à base rhombe, dans lequel cristallise le

soufre par la fusion, est la forme la plus ordinaire de ce système.

Système triklinoédrique.— Représentons-nous le prisme oblique du système précédent ayant pour base, non plus un rectangle, un rhombe, ou un carré, dans lesquels les deux axes sont perpendiculaires, mais un parallélogramme dans lequel les deux axes sont obliques (*fig.* 16), et nous aurons un prisme dans lequel les trois axes seront obliques les uns sur les autres.



Fig. 16.

Le sulfate de cuivre cristallise sous des formes de ce système.

9. **Dimorphisme.** — Quand on examine les diverses formes cristallines d'un corps, on trouve que généralement elles dérivent toutes les unes des autres d'après la loi de Haüy (page 7), et même on avait cru que cette règle était absolue. Il n'en est rien, et c'est cette propriété qui constitue le dimorphisme.

Le carbonate de chaux cristallise sous une foule de formes qui dérivent de deux types, ou qui appartiennent à deux systèmes cristallins différents. L'une est le spath d'Islande, qui forme des rhomboèdres dont l'angle est de 105°,5. L'autre est l'arragonite, cristallisée dans le système rhombique. On dit que ces deux formes sont *incompatibles.*

Le soufre obtenu en cristaux par la fusion est en prismes obliques du système klinoédrique, tandis que le soufre qui a cristallisé à froid dans le sulfure de carbone est en octaèdres droits du système rhombique.

Il est même des corps, l'oxyde de titane, par exemple, qui cristallisent sous trois formes incompatibles.

10. **Isomorphisme.** — L'isomorphisme est une propriété qu'ont certains corps de cristalliser, soit sous la même forme, soit sous des formes très voisines, et de se remplacer mutuellement dans leurs cristaux sans changer sensiblement la forme de ceux-ci.

Il faut, pour que les corps soient considérés comme isomorphes, que ce remplacement soit possible. Ainsi l'alun de potasse, l'alun d'ammoniaque et le sel marin cristallisent tous trois sous les mêmes formes du système cubique. Mais si l'on met dans le même vase une solution d'alun de potasse et une

solution d'alun d'ammoniaque, on n'obtient qu'une seule sorte de cristaux renfermant tous de l'alun de potasse et de l'alun d'ammoniaque; tandis que si l'on ajoute une solution de sel marin, celui-ci donnera des cristaux spéciaux, quoiqu'ils aient la même forme que les cristaux mixtes des deux aluns.

A cette similitude de formes correspond l'analogie de composition. Ainsi les carbonates de chaux, de magnésie, de zinc, de fer, de manganèse, sels en tout semblables, sauf en ce point que le calcium est remplacé par le magnésium, le zinc, le fer ou le manganèse, cristallisent en rhomboèdres dont les angles sont très voisins, et ils forment des cristaux mixtes.

Cette loi rend de grands services pour la fixation des formules de certains corps, car, lorsqu'on rencontre une substance isomorphe à une autre dont on connaît la constitution, on en déduit la constitution de la première.

10 *bis*. **Dissociation.** — M. H. Sainte-Claire Deville a donné ce nom à un phénomène général découvert par lui, qui est d'une importance capitale.

1° Si l'on chauffe un composé susceptible de donner un gaz ou des gaz dans sa décomposition et qu'on atteigne la température où elle a lieu, dans un vase clos muni d'un manomètre, on observe que la décomposition s'arrête lorsque le manomètre indique une certaine tension qu'on appelle la *tension de dissociation* pour cette température.

Si l'on chauffe plus fort la tension s'accroît, et reste constante également. Si l'on revient à la température première, la tension baisse et reprend sa valeur primitive.

La tension croît donc avec la température.

2° Soit un corps en dissociation à une température donnée, et supposons le moment où la décomposition est arrêtée, la tension de dissociation étant atteinte. Si on fait le vide à ce moment le composé se détruira de nouveau à cette température jusqu'à ce que la tension normale soit atteinte, et si on fait sans cesse le vide le composé se détruira totalement.

Si, au contraire, on introduisait du gaz sous pression plus forte que la tension de dissociation à la température donnée, la portion de gaz excédante se fixerait sur le corps.

Donc, on peut à une même température, former ou détruire un composé.

10 *ter*. **Allotropie. Isomérie.** — Les corps simples se présentent sous divers états qu'on nomme des états *allotropiques:* ainsi l'oxygène et l'ozône; le diamant, le graphite et le noir de

fumée. Ces corps formés de la même matière sont très différents d'aspect et de propriétés, et ils se transforment l'un dans l'autre sans rien gagner ni rien perdre en poids. On sait, aujourd'hui, que cette transformation n'a lieu qu'en perdant ou en gagnant de la chaleur, et, par conséquent, ils ne diffèrent pas par quelque chose de pondérable, mais par une certaine quantité de chaleur qu'on a mesurée dans divers cas (M. Berthelot, M. Lemoine); de telle sorte qu'ils présentent entre eux la différence qu'il y a entre un même corps qui de solide devient liquide ou gazeux.

Les lois de cette transformation sont de même ordre que celles de la dissociation : ainsi, le phosphore rouge ne se change en phosphore ordinaire que jusqu'à ce qu'il se soit produit une certaine tension de vapeur maximum (M. Lemoine).

Ce sont des phénomènes d'équilibre : la décomposition du carbonate de chaux (10 *bis*) est limitée par ce double fait que si le carbonate se décompose, l'acide carbonique tend à se recombiner avec la chaux; il en est de même du passage d'un corps simple à ses diverses modifications allotropiques.

Dans plusieurs cas ces transformations ont été soumises au calcul.

L'isomérie est la propriété qu'ont les corps composés de se présenter avec des propriétés physiques et chimiques différentes qu'ils conservent dans tout ou partie de leurs combinaisons.

Les essences de térébenthine, de citron, etc., qui ont la même composition, $C^{20} H^{16}$, la même densité de vapeur, les mêmes réactions générales, diffèrent par plusieurs caractères physiques et chimiques.

10 *quater*. **Thermochimie.**— Cette branche de la science, très cultivée aujourd'hui, tire son importance de la théorie mécanique de la chaleur. De même que, dans les machines, une dose de chaleur correspond à une certaine quantité de mouvement, la chaleur produite dans une réaction correspond à l'intensité de la réaction et peut servir à la mesurer.

Une combinaison chimique n'est possible que s'il y a dégagement de chaleur. Il existe, il est vrai, des corps, appelés *endothermiques*, qui absorbent de la chaleur dans leur union, puisqu'ils en dégagent en se détruisant : tels sont les composés oxygénés du chlore, de l'azote, et les corps explosifs, en général. Ces exceptions confirment la règle, car ces composés ne se forment pas directement; ils prennent naissance dans des dou-

bles décompositions où ils absorbent la chaleur dégagée par la production d'autres corps qui se forment en même temps.

LOIS DES PROPORTIONS DÉFINIES.

11. Nous avons vu que les réactions se produisent sans perte ni gain de matière; c'est la première loi, la loi fondamentale de la chimie. En voici une deuxième, due à Proust : Lorsque les corps se combinent, c'est toujours suivant des proportions invariables. Mélangez du gaz hydrogène et du gaz oxygène dans le rapport de deux volumes du premier pour un volume du second, et faites jaillir dans ce mélange une étincelle électrique, aussitôt ces gaz disparaissent pour former *l'eau*. Si l'on emploie des volumes égaux de ces deux gaz, il se produit encore de l'eau sous l'influence de l'étincelle, mais la combinaison n'est pas totale, la moitié du volume de l'oxygène se trouve intacte. Faites l'inverse; mêlez trois volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène, vous trouvez un volume d'hydrogène inaltéré. Donc l'hydrogène et l'oxygène se combinent exactement dans le rapport de deux volumes du premier à un volume du second. Si l'on pèse ces volumes relatifs on trouve que si les deux volumes d'hydrogène pèsent un gramme, un volume d'oxygène pèsera huit grammes; d'où nous conclurons que

1 gramme d'hydrogène se combine exactement à
8 grammes d'oxygène pour former l'eau.

Tout excès de l'un ou de l'autre reste comme résidu.

LOIS DES PROPORTIONS MULTIPLES.

12. Les corps se combinent souvent en plusieurs proportions. Si l'on prend comme constant un poids de l'un deux, les quantités en poids de l'autre sont entre elles dans un rapport très simple (Dalton).

Nous venons de constater que

1 d'hydrogène en poids se combine à
8 d'oxygène pour former l'eau.

Il existe un deuxième composé de ces deux gaz. Rapportons encore sa composition à 1 d'hydrogène : l'expérience montre que ce poids d'hydrogène se trouve combiné précisément à

2 fois 8 d'oxygène, et il n'y a que ces deux combinaisons d'hydrogène et d'oxygène.

L'azote et l'oxygène offrent un exemple remarquable de la vérité de la loi de Dalton.

Ces deux corps se combinent en cinq proportions. Rapportons ces composés au poids 14 d'azote, — on verra plus loin pourquoi nous choisissons cette quantité; — nous trouverons que 14 d'azote s'unissent

à 8 d'oxygène	dans le	moins oxygéné,
2 × 8 ou 16	—	second,
3 × 8 ou 24	—	troisième,
4 × 8 ou 32	—	quatrième,
5 × 8 ou 40	—	plus oxygéné.

NOMENCLATURE CHIMIQUE.

13. La nomenclature suivie généralement aujourd'hui a été créée en France, à l'instigation de Guyton de Morveau, par une commission de l'Académie des sciences de Paris composée de Berthollet, de Fourcroy, et de Lavoisier, qui fut le rapporteur de ce travail en 1787.

Le nom des corps simples est généralement arbitraire; celui de sélénium est tiré du nom de la lune dans la langue grecque, celui de tellure provient d'un mot qui désigne la terre, etc. Cependant certains noms de corps simples rappellent une de leurs propriétés; le mot hydrogène est tiré de deux mots grecs (γεννάω, ὕδωρ, j'engendre l'eau).

La nomenclature des corps composés est au contraire significative; elle fait connaître la nature des corps qui forment chaque composé.

14. Quelques définitions nous sont nécessaires. Il est des composés, le vinaigre, l'huile de vitriol, l'eau-forte, le principe de l'eau de Seltz, qui sont doués d'une saveur aigre. On les désigne sous le nom général d'*acides*, du mot latin *acetum*, qui sert à exprimer le vinaigre. On reconnaît facilement les acides au moyen du sirop de violettes et surtout de la teinture violacée, que l'on prépare avec un lichen, nommé le tournesol. En présence d'un acide elles prennent une coloration rouge. Comme ce caractère est sans cesse employé dans les laboratoires, on se sert, de préférence à la teinture de tournesol, de papier de tournesol, qui est d'un usage plus commode. Pour le

préparer on fait une décoction avec de l'eau et des pains de tournesol du commerce; on y plonge du papier fin ordinaire, et on le laisse sécher à l'air.

Si l'acide est peu actif, comme l'acide carbonique, le papier ou la teinture se colorent en rouge vineux. Si l'acide est énergique, la couleur prend la nuance jaune de la pelure de l'oignon.

Les acides les plus énergiques sont des composés binaires formés par les métalloïdes avec l'oxygène.

Il est d'autres composés, la potasse, la soude, la chaux, qui possèdent une saveur âcre semblable à celle de la cendre du bois. On leur donne le nom de *bases*, ou d'*alcalis* dans le cas où ils sont solubles et très énergiques. On les reconnaît à ce que, loin de rougir la teinture de tournesol et de violettes, ces corps ramènent au bleu la première et colorent la seconde en vert. Les bases se combinent aux acides avec énergie en donnant naissance à des composés forts différents des uns et des autres. Ainsi versez de la soude, agent très caustique, dans de l'acide chlorhydrique, substance très corrosive, et vous obtiendrez une matière qui est non seulement sans danger, mais qui est indispensable à notre existence: c'est le sel ordinaire. Ces composés prennent le nom générique de *sels*.

NOMENCLATURE DUALISTIQUE.

15. La plupart des chimistes jusqu'à ces années dernières, se basant sur cette formation des sels par l'union directe de l'acide et de la base, ont considéré les sels et les autres composés chimiques comme formés par la juxtaposition de deux éléments simples ou composés. Et alors, pour retracer cette composition des corps, on a formé le nom de chaque composé par l'union des deux noms de ses composants : de là vient le nom de nomenclature dualistique, par lequel on désigne la nomenclature dont nous nous occupons.

Les composés binaires se décomposent en général par la pile électrique. On appelle électro-négatif celui des éléments qui se rend au pôle positif, et électro-positif celui qui se porte au pôle négatif.

Ces dénominations, assez vicieuses du reste, sont tout à fait relatives; le brome, électro-négatif par rapport à l'iode, est électro-positif relativement au chlore. Les métalloïdes sont électro-négatifs comparativement aux métaux, ce qui veut dire que si l'on décompose par la pile un corps binaire renfermant un

métal et un métalloïde, celui-ci est transporté au pôle positif. L'oxygène et le chlore sont les deux corps électro-négatifs extrêmes; puis viennent le brome, l'iode, le soufre, les autres métalloïdes, et enfin les métaux.

Pour nommer un composé binaire on termine par la désinence *ure* le nom du corps électro-négatif, et on le fait suivre de la préposition *de*, et enfin du nom du corps électro-positif.

Le mot *chlorure de fer* signifie une combinaison de chlore et de fer.

Quand les deux corps donnent naissance à plusieurs composés, on les distingue très simplement par l'application de la loi des proportions multiples, car les corps ne s'unissent jamais qu'en un petit nombre de proportions et conformément à cette loi.

La combinaison qui renferme le moins du corps électro-négatif se distingue par la préfixe *proto*. Si les autres renferment 2, 3 fois plus du corps électro-négatif, on les caractérise par les préfixes *bi*, *tri*, etc.

Enfin, si le composé renferme 1 fois $\frac{1}{2}$ autant du corps électro-négatif que le premier, on le désigne en faisant usage de la préfixe *sesqui* qui signifie un et demi.

Le chlore et le fer forment deux combinaisons : la moins chlorurée est le

protochlorure de fer,

la plus chlorurée est désignée par le mot

sesquichlorure de fer,

parce qu'elle renferme 1 fois $\frac{1}{2}$ autant de chlore que la première, à quantité de fer égale.

Les expressions

protosulfure d'étain,
bisulfure d'étain,

se comprennent sans difficulté.

Combinaisons binaires oxygénées. — A l'époque où cette nomenclature fut créée, Lavoisier venait de déterminer le rôle de l'oxygène dans la combustion, dans la respiration, et on en faisait une sorte d'être à part, d'autant plus qu'il est de beaucoup l'élément le plus répandu dans la nature et dans les produits de l'industrie. On eut le tort de faire pour lui une exception à la règle précédente.

On nomme *oxyde* le composé binaire formé par un corps

quelconque et par l'oxygène, qui est la plus électro-négative de toutes les substances.

Le *protoxyde de fer* est le composé du fer renfermant moins d'oxygène que tous les autres.

Les mots

sesquioxyde de fer

font comprendre que cet oxyde, à quantité de fer égale, contient une fois et demi autant d'oxygène que le protoxyde.

L'expression

bioxyde de manganèse

indique que cet oxyde renferme pour le même poids de manganèse deux fois plus d'oxygène que le premier.

S'il n'y avait que cette infraction à la règle générale, ce serait peu regrettable; mais on y a dérogé d'une façon tout à fait arbitraire pour la désignation des oxydes acides.

Pour nommer ces sortes d'oxydes, on met le mot *acide* et on le fait suivre du nom du corps simple terminé par la désinence *ique*.

L'expression

acide chlor*ique*

annonce un oxyde, doué des propriétés acides, formé par le chlore.

Dans le cas où le même corps donne deux composés avec l'oxygène, on remplace la désinence *ique* par la désinence *eux*, lorsqu'on se propose de désigner la combinaison la moins oxygénée. L'acide *chloreux* renferme, comme le précédent, du chlore et de l'oxygène, mais il en renferme moins.

On saisit tout de suite le vice de ce système. Il n'est pas scientifique, il est arbitraire. Ces noms n'expriment pas le rapport entre la quantité d'oxygène qui est dans ces deux composés. Mais l'inconvénient est plus grand encore : on a découvert depuis l'établissement de cette règle un acide moins oxygéné que l'acide chloreux, un autre plus oxygéné que l'acide chlorique, un troisième intermédiaire par la proportion d'oxygène entre l'acide chloreux et l'acide chlorique. On est arrivé à les nommer en faisant usage des préfixes *hypo*, *per*.

Acide *hypo*chloreux

est le nom de l'acide qui renferme moins d'oxygène que l'acide chloreux.

Acide *per*chlorique

est le nom de l'acide qui contient plus d'oxygène que l'acide chlorique.

Acide *hypo*chlorique

est le nom de l'acide qui renferme moins d'oxygène que l'acide chlorique, mais plus que l'acide chloreux.

Composés binaires hydrogénés. — On a suivi les mêmes errements pour les composés hydrogénés acides que pour les composés oxygénés acides. Au lieu d'adopter la règle générale, on commence par mettre le mot *acide*, et on le fait suivre du nom du corps simple terminé par la désinence *hydrique*.

Acide chlorhydrique

signifie un acide formé par le chlore et par l'hydrogène.

Composés des métaux entre eux. — On les désigne par le nom *d'alliages*. Une combinaison de cuivre et d'étain se nomme un alliage de cuivre et d'étain.

Si le mercure est un des métaux, on appelle cet alliage un *amalgame*, et on n'emploie pas le mot *mercure*. L'expression

amalgame d'étain

est synonyme de cette autre,

alliage de mercure et d'étain.

Nous ne nous occuperons pas ici de la nomenclature des composés organiques

COMPOSÉS TERNAIRES ET QUATERNAIRES, SELS.

16. Quand une base et un acide oxygéné se combinent, le corps formé prend le nom *d'oxysel* ou simplement de *sel*.

Quand un chlorure basique et un chlorure acide s'unissent, on a un *chlorosel*.

Les expressions de *bromosels, iodosels, sulfosels*, se comprennent d'elles-mêmes.

Dans les notions qui vont suivre on a pris pour exemples les oxysels, mais elles s'appliquent d'une manière générale aux autres classes de sels ; celles-ci sont, d'ailleurs, peu nombreuses et fort imparfaitement étudiées parce qu'elles présentent peu d'intérêt.

Lorsqu'on expose à l'action d'une pile un sel alcalin dissous

dans l'eau, comme le sulfate de soude, ce sel est décomposé, et si l'on a coloré cette liqueur avec du sirop de violettes, le liquide se colore en rouge au pôle positif et en vert au pôle négatif (*fig.* 17); donc l'acide est l'élément électro-négatif. Dès lors on doit le désigner en premier lieu, pour suivre la règle donnée plus haut (15).

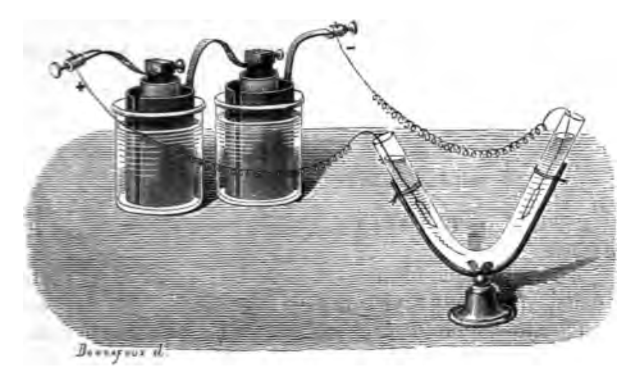


Fig. 17.

Si l'on verse avec précaution de l'acide sulfurique dans de la potasse, il arrive un moment où les propriétés acides du premier et les réactions basiques du second se masquent et se saturent, se neutralisent mutuellement : on dit alors que le sel est *neutre*.

Pour le désigner on remplace la désinence *ique* de l'acide par *ate*, et on le fait suivre du mot *neutre* et du nom de la base.

Sulfate neutre de potasse

désigne le sel neutre formé par l'acide sulfurique et la potasse.

Sulfate neutre d'oxyde d'argent

indique le sel formé par l'acide sulfurique et par l'oxyde d'argent.

En général on supprime le mot *oxyde* pour abréger, mais il ne faut jamais oublier que quand on dit

sulfate de fer,

cela signifie

sulfate d'oxyde de fer.

Il est clair que l'on ne peut pas faire cette abréviation quand

le même métal forme avec l'oxygène deux oxydes basiques. C'est précisément ce qui arrive pour le fer : il forme avec l'oxygène deux oxydes,

le protoxyde,
le sesquioxyde,

qui s'unissent avec l'acide sulfurique pour former des sels différents. Dans ce cas on est obligé non seulement de mettre le mot *oxyde*, mais encore de désigner cet oxyde. Ainsi on dit :

sulfate neutre de protoxyde de fer,
sulfate neutre de sesquioxyde de fer;

ou encore,

sulfate neutre de peroxyde de fer,

parce que le sesquioxyde est l'oxyde basique du fer le plus oxygéné.

L'acide sulfurique forme avec la potasse, outre le sel neutre, un deuxième sel, qui renferme pour la même quantité de potasse une quantité double d'acide sulfurique; on lui donne le nom de

bisulfate de potasse.

Nous verrons (70) comment on doit comprendre la composition de ces sels.

Il est des acides qui fournissent des sels plus basiques que le sel neutre : ainsi l'acide acétique fournit avec le protoxyde de plomb, outre l'acétate neutre, des sels qui renferment deux fois plus, trois fois plus, six fois plus d'oxyde de plomb. On les représente par les noms

d'acétate bibasique de plomb,
d'acétate tribasique de plomb,
d'acétate sexbasique de plomb.

NOMENCLATURE SYMBOLIQUE.

17. Les noms précédents ont l'inconvénient d'allonger l'écriture. Berzélius y a remédié en leur substituant une notation abrégée. On représente chaque corps simple par une majuscule, qui est en général la première lettre du nom grec ou latin de ce corps. Dans le cas où le nom de plusieurs corps commence par la même lettre, on fait suivre cette majuscule par une minuscule prise parmi les premières lettres du nom.

Ainsi, le carbone étant représenté par la lettre C, on donne au

Chlore	le symbole	Cl.
Calcium	—	Ca.
Cadmium	—	Cd.
Cuivre	—	Cu.
Cobalt	—	Co.
Chrome	—	Cr.
Cérium	—	Ce.

Dans le système dualistique les symboles des corps composés sont formés par la juxtaposition des symboles de leurs composants.

Ainsi : l'oxyde de potassium a pour notation..... KO
l'eau ou protoxyde d'hydrogène......... HO

L'hydrate de potasse, combinaison des deux corps précédents, se représente par les symboles KO HO.

Le protoxyde d'azote se désigne par la formule AzO. L'acide azotique, qui ne renferme aussi que de l'azote et de l'oxygène, mais qui, pour la même quantité d'azote, renferme cinq fois plus d'oxygène que le protoxyde, se représente par la notation AzO^5. La formule de l'azotate de potasse sera KO AzO^5.

Seulement, au lieu de placer, comme dans la nomenclature parlée, le corps électro-négatif le premier, on fait l'inverse.

SYSTÈME UNITAIRE.

18. La nomenclature consacre donc le dualisme des composés, cependant ce dualisme n'existe pas. On produit, il est vrai, les sels le plus ordinairement d'une manière directe en ajoutant l'acide à la base, mais l'expérience a démontré que si l'on mélange un acide anhydre à une base anhydre, leur réaction n'a pas ordinairement lieu, et que la présence de l'eau est indispensable. Ainsi, l'acide azotique et la baryte anhydres ne se combinent pas directement. Puisque l'eau est nécessaire, que se passe-t-il donc? la *substitution* du barium à l'hydrogène :

$$BaO + AzO^6H = HO + AzO^6Ba.$$

L'expérience dit cela, et ne dit que cela; par suite les formules unitaires sont plus rationnelles que les formules dualistiques.

La décomposition des sels ne peut pas être invoquée en fa-

veur de la théorie dualistique. Soumettons à l'action d'une pile aussi faible que possible une dissolution saline, de l'acétate de plomb, du sulfate de cuivre, etc., ces sels se décomposeront en métal qui se porte au pôle négatif, et en acide qui se réunit au pôle positif avec l'oxygène de la base. C'est même le principe de la galvanoplastie, et de la dorure et de l'argenture galvaniques.

Ce que nous venons de dire semble infirmé par la décomposition citée plus haut du sulfate de soude (16) sous l'influence du courant électrique. Nous avons vu en effet la soude colorer en vert le sirop de violettes au pôle négatif, mais ce n'est là qu'une apparence. Il s'est porté du sodium à ce pôle, et si en réalité on y trouve de la soude, c'est parce que le sodium décompose l'eau.



Fig. 18.

En voici la preuve : On plonge dans un vase contenant une solution de sulfate de soude colorée par la matière de la violette un tube comme celui qui est figuré ci-contre (*fig.*18), contenant du mercure. On fait rendre le fil positif dans la solution et le fil négatif dans le mercure de la grande branche du tube. L'acide formé au pôle positif rougira la liqueur. Le mercure constituant le pôle négatif se gonflera, et si, au bout d'un certain temps, on prend ce mercure épaissi et qu'on le distille dans un gaz inerte comme l'azote, il restera dans la cornue, après la distillation du mercure, un globule du métal sodium. Mais comme cette opération est difficile on se contente de mouiller ce mercure avec de l'eau, et l'on observe un vif dégagement d'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau par le sodium, qui s'est emparé de l'oxygène de l'eau.

Ainsi, non seulement rien ne démontre que dans les sels la base soit juxtaposée à l'acide, mais tout semble attester le con-

ÉQUIVALENTS.

19. Les symboles précédents ne représentent pas seulement le nom abrégé des corps, ils spécifient aussi un poids spécial et invariable de chacun d'eux que l'on appelle leur équivalent.

Quelques expériences vont faire comprendre ce qu'il faut entendre par ce mot.

Si on jette un fragment de zinc pesé dans de l'eau aiguisée par de l'acide chlorhydrique, aussitôt de l'hydrogène se dégagera et le zinc prendra sa place dans la liqueur.

Si l'on recueille l'hydrogène et qu'on le pèse, ainsi que le zinc restant, on trouvera que 32,75 grammes de zinc se sont dissous quand 1 gramme d'hydrogène s'est dégagé, et qu'il s'est formé du chlorure de zinc comparable à l'acide chlorhydrique.

L'égalité suivante peint la réaction :

$$\begin{array}{ccccccc} Zn & + & HCl & = & H & + & ZnCl. \\ 32,75 & & 1 & & 1 & & 32,75 \end{array}$$

Il en serait de même si on traitait du zinc par un autre acide : 32,75 Zn prendraient toujours exactement la place de 1 d'hydrogène.

32,75 de zinc se sont simplement *substitués* à 1 d'hydrogène ; rien autre n'a changé.

Pesez 32,75 gr. de zinc, placez-les dans une solution d'un sel de cuivre, le cuivre se précipitera et le zinc s'y substituera purement et simplement. Comme, pour 32,75 de zinc dissous, 31,75 de cuivre deviennent libres, il faut en conclure que

1,00 d'hydrogène,
32,75 de zinc,
31,75 de cuivre,

s'équivalent dans ces circonstances. On a en effet :

$$\begin{array}{ccccccc} Zn & + & CuCl & = & Cu & + & ZnCl. \\ 32,75 & & & & 31,75 & & \end{array}$$

Placez à leur tour 31,75 gr. de cuivre avec de l'oxyde d'argent ou dans du nitrate d'argent ; dans tous les cas ils déplaceront 108 d'argent et en prendront la place dans la liqueur :

$$\begin{array}{ccccccc} Cu & + & AgO & = & Ag & + & CuO. \\ 31,75 & & 108 & & 108 & & 31,75 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} Cu & + & Ag(AzO^6) & = & Ag & + & Cu(AzO^6). \\ 31,75 & & 108 & & 108 & & 31,75 \end{array}$$

Donc,

1,00 d'hydrogène,
32,75 de zinc,
31,75 de cuivre,
108,00 d'argent,

s'équivalent vis-à-vis de Cl — O — AzO^6.

On montrerait par des expériences semblables que ces mêmes poids des divers métaux se substituent vis-à-vis de

16,0 de soufre,
80,0 de brome,
127,0 d'iode, etc.

Par conséquent, ces poids sont nommés, à juste titre, les équivalents de ces corps.

L'équivalence des acides et des bases a été établie par Wenzel dans un livre publié à Dresde en 1777.

Si l'on prend le poids 47 d'oxyde de potassium, qui contient 8 d'oxygène, et qu'on y verse de l'acide sulfurique, on observe que la dissolution cesse de bleuir le tournesol et ne le rougit pas encore au moment précis où l'on a versé 40 d'acide sulfurique.

Si on remplace l'acide sulfurique par l'acide azotique, par l'acide chlorique, ce n'est plus 40, mais 54 d'acide azotique, mais 75,5 d'acide chlorique. Dans ces deux cas il se produit un sel neutre comme avec l'acide sulfurique; on est donc en droit de conclure que

40,0 d'acide sulfurique,
54,0 — azotique,
75,5 — chlorique,

s'équivalent vis-à-vis de 47 de potasse.

Ce poids, 40 d'acide sulfurique exige pour former un sel neutre :

31,00 de soude,
28,00 de chaux,
40,75 d'oxyde de zinc,
39,75 d'oxyde de cuivre,
108,00 d'oxyde d'argent.

Or, si l'on cherche les poids de ces bases, qui sont neutralisés par

54,0 AzO^5
75,5 ClO^5 etc.,

on trouve que ce sont précisément les quantités précédentes. En conséquence, ces divers poids d'acides s'équivalent, ainsi que ces divers poids de bases.

Nous avons rapporté les équivalents au poids 1 d'hydrogène; autrefois on avait l'habitude de les rapporter à 100 d'oxygène. Comme dans ce dernier système l'équivalent de l'hydrogène est 12,50, on passera de ce système à l'autre en divisant par 12,50 l'équivalent du corps considéré, rapporté à l'oxygène. Inversement, on obtiendra l'équivalent d'un corps par rapport à 100 d'oxygène en multipliant par 12,50 l'équivalent rapporté à 1 d'hydrogène.

Nous avons donné, au ommencement de ce traité, la liste des corps simples et de leurs équivalents par rapport à 1 d'hydrogène.

LOIS DES VOLUMES DE GAY-LUSSAC.

20. Cet illustre savant déduisit en 1808 de nombreuses recherches sur les gaz les deux lois suivantes :

1° Les gaz se combinent suivant des rapports de volumes simples.

2° Le volume gazeux du composé est dans un rapport simple avec la somme des volumes gazeux des composants.

Ex. : 1 volume de chlore s'unit à 1 volume d'hydrogène pour former 2 *volumes* de gaz chlorhydrique;

1 volume d'oxygène se combine à 2 volumes d'hydrogène pour donner 2 *volumes* de vapeur d'eau. Ce mode de condensation dans le cas où 2 volumes d'un gaz s'unissent à 1 volume d'un autre gaz se rencontre fréquemment.

1 volume d'azote se combine à 3 volumes d'hydrogène pour fournir 2 *volumes* d'ammoniaque.

Il est remarquable de voir ces volumes des composants donner toujours naissance à *deux volumes*, du composé (36. 50. 80).

Il résulte de ces faits qu'il existe un rapport simple entre la densité d'un gaz composé et la densité des volumes des gaz qui le constituent. Ainsi, prenez la moitié des densités du chlore et de l'hydrogène, et vous aurez la densité de l'acide chlorhydrique :

la densité du chlore étant............ 2,440
— de l'hydrogène étant....... 0,069

2,509

la densité de l'acide chlorhydrique sera $\frac{2,509}{2} = 1,254$.

On trouverait tout aussi facilement la densité de vapeur de l'eau et celle de l'ammoniaque.

On a pris la regrettable habitude de rapporter la densité des gaz à celle de l'air; il serait beaucoup plus rationnel de les rapporter, comme les équivalents, à 1 d'hydrogène pris pour unité de densité (36).

CONSTITUTION PRÉSUMÉE DES CORPS. MOLÉCULES, ATOMES.

21. Nos connaissances sur la constitution intime des corps sont extrêmement bornées. Nous allons donner une idée de la manière dont on les envisage aujourd'hui. Nous ferons remarquer que ce sont des hypothèses imaginées à la suite des travaux nombreux et importants de ce siècle, et faites en vue de les expliquer, mais que ces considérations ne sont pas le résultat de l'expérience, seule règle certaine du physicien et du chimiste.

Les corps sont formés de petits masses que l'on appelle *molécules*. Ces molécules sont si petites qu'on ne peut ni les voir, ni les isoler.

Le magnésium, l'argent, l'oxygène, les corps simples en un mot, sont formés de molécules homogènes dans toutes leurs parties.

Quand le magnésium brûle en se combinant à l'oxygène, les molécules de ces deux corps se détruisent.

Soit $\left\{\begin{matrix} Mg \\ Mg \end{matrix}\right.$ la molécule de magnésium,

et $\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right.$ la molécule d'oxygène.

Ces deux corps, en réagissant l'un sur l'autre, forment deux molécules de magnésie, $\left\{\begin{matrix} Mg \\ O \end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix} Mg \\ O \end{matrix}\right.$;

ce qui revient à dire que les deux molécules se sont scindées en fragments au moment de la combinaison, et que les fragments hétérogènes se sont soudés. On nomme *atomes* ces fragments qui ne peuvent exister à l'état de liberté et dont la soudure forme les molécules.

Par conséquent, les corps composés sont formés de molécules, comme les corps simples; seulement les molécules des corps composés sont hétérogènes, tandis que les molécules des [illegible]s simples sont homogènes.

MÉTALLOÏDES.

22. M. Dumas, dans ses cours à la Sorbonne, divisa, dès l'année 1838, les métalloïdes en familles naturelles. Cette classification est généralement admise aujourd'hui, elle a le double avantage de simplifier l'étude et de la rendre philosophique.

1re *famille*. Oxygène. Soufre. Sélénium. Tellure.
2e *famille*. Fluor. Chlore. Brome. Iode.
3e *famille*. Azote. Phosphore. Arsenic. Antimoine.
4e *famille*. Carbone. Silicium. Bore.

L'hydrogène possède les allures chimiques et même certains caractères physiques des métaux. Néanmoins nous l'étudierons en tête de tous les corps, parce qu'il est l'unité à laquelle on rapporte les équivalents et les poids atomiques, et parce qu'il joue un rôle important dans la nature, et dans l'étude de la plupart des corps.

HYDROGÈNE.

De γεννάω ὕδωρ, *j'engendre l'eau.*

Découvert en 1766 par Cavendish.

SYNONYMES : Gaz inflammable, gaz de l'eau.

H = 1. Cet équivalent représente 2 vol. (36).
Densité rapportée à l'air, 0,069. Poids du litre, 0gr,089.
Poids atomique = 1. Formule atomique, H. (1).
Le plus léger de tous les corps.
Liquéfié par M. Pictet sous 650 atm. à une température de — 140°, une partie se solidifie par évaporation et paraît être métallique.
Propriété caractéristique. — Il brûle avec une flamme faible en donnant de l'eau. C'est le type des corps combustibles.

23. **État naturel. Préparation.** — L'hydrogène se rencontre quelquefois dans les produits gazeux des volcans. Il

(1) On verra, dans l'article où l'on traitera de la constitution de l'eau, ce qu'il faut entendre par le poids et la formule atomique (36).

forme le neuvième du poids de l'eau. Il fait partie des tissus végétaux et animaux.

C'est l'eau qui est la source d'hydrogène la plus commode et la plus économique. Les métaux sont les agents employés pour l'en extraire. Il en est, comme le potassium et le sodium, qui le dégagent à la température ordinaire. Mais on n'en fait pas usage, parce que leur emploi est aussi peu commode qu'il est dispendieux, tandis que le fer et le zinc offrent un excellent moyen de préparation de l'hydrogène.

On introduit dans un flacon à deux ouvertures du zinc en lames ou en grenailles, de l'eau jusqu'aux trois quarts, et on verse de l'acide sulfurique goutte à goutte par un tube, muni d'un entonnoir, plongeant dans l'eau du flacon (*fig.* 19).

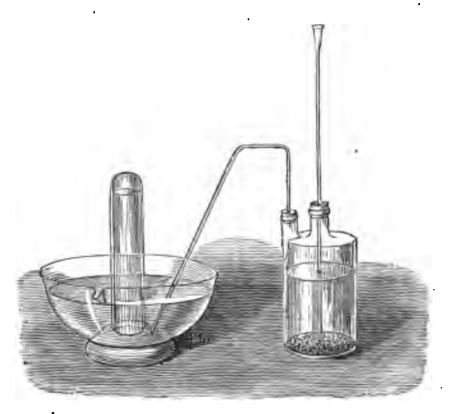


Fig. 19.

Le gaz se dégage par un tube recourbé plongeant dans de l'eau.

On attend sept à huit minutes que l'air soit chassé, et on recueille le gaz dans des flacons ou dans des éprouvettes.

Il se forme du sulfate de zinc comme produit complémentaire. On le montrerait en évaporant la liqueur : ce sel cristalliserait par l'évaporation.

$Zn + SO^3HO = H + ZnOSO^3$ — théorie dualistique.

$Zn^2 + S^2H^2O^8 = H^2 + S^2Zn^2O^8$ — théorie unitaire.

Comme 32,75 grammes de zinc dégagent 1 gramme d'hydrogène, il est très facile de trouver combien 1 kilogramme de zinc en dégagerait :

$$\frac{32,75}{1} = \frac{1000}{x} \cdot x = \frac{1000}{32,75} = 30 \text{ grammes.}$$

On trouverait facilement aussi combien il faut employer d'acide sulfurique :

$$\frac{32,75}{49} = \frac{1000}{x} \cdot x = 1480 \text{ grammes.}$$

L'hydrogène qui se dégage dans ces circonstances a toujours une odeur désagréable, qui est due à la présence de diverses impuretés dans le zinc du commerce et notamment à celle du soufre, du phosphore, de l'arsenic, du silicium et du carbone. Ces corps donnent des gaz,

acide sulfhydrique,
hydrogènes carbonés,
hydrogène silicié,
hydrogène phosphoré,
hydrogène arsénié,

dont on pourrait débarrasser l'hydrogène en le forçant à passer dans deux tubes en U remplis de pierre ponce. Celle du premier tube est imbibée d'une solution de potasse qui retient les trois premiers gaz; celle du second est imprégnée d'une solution de bichlorure de mercure qui absorbe les deux derniers. On n'obtiendrait pas d'hydrogène en faisant usage de lamelles de zinc pur, parce que ce métal est à peu près inattaqué par l'acide sulfurique : ce fait tient à ce que le métal, étant alors très homogène, se recouvre de bulles d'hydrogène qui forment une sorte de vernis qui isole sa surface de l'acide.

On détruirait toutes ces impuretés par une solution de permanganate de potasse.

24. **Propriétés physiques.** — L'hydrogène est un gaz incolore, sans odeur ni saveur quand il est pur. Il est extrêmement peu soluble dans l'eau. A la température ordinaire un litre d'eau en dissout seulement 19 centimètres cubes, ce qu'on exprime en disant que son coefficient de solubilité est 0,019 (47). Il est très difficilement liquéfiable.

Ces deux dernières propriétés sont corrélatives; on remarque que les gaz très peu solubles ne sont pas facilement liquéfiables. Sa densité est 0,0692. Pour avoir le poids d'un litre de ce gaz il faut multiplier cette densité par le poids d'un litre d'air, car l'air est le gaz dont la densité est prise pour unité. Or :

$$\underbrace{1^{gr},293}_{\text{poids du litre d'air.}} \times \underbrace{0,0692}_{\text{densité de l'hydrogène.}} = 0^{gr},089$$

C'est le plus léger de tous les gaz; il est 14,44 fois plus léger que l'air.

Cette légèreté permet de soulever une éprouvette d'hydrogène sans que le gaz s'écoule rapidement (*fig.* 20). Au bout de quelques minutes le gaz prend encore feu, ce qui montre que le vase renferme de l'hydrogène.

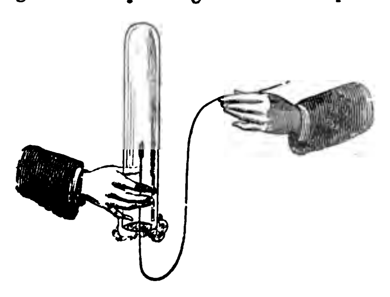


Fig. 20.

On peut aussi transvaser l'hydrogène dans l'air. Soit une éprouvette pleine d'hydrogène. On place son ouverture tournée vers le bas contre une autre éprouvette remplie d'air, et on retourne l'ensemble. Au bout de quelques instants on reconnaît qu'il y a de l'hydrogène dans l'éprouvette du haut, car en approchant une allumette elle enflamme le gaz avec une petite explosion (*fig.* 21).

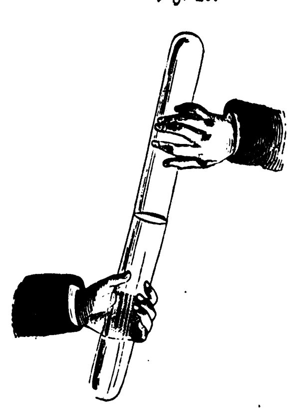


Fig. 21.

On a constaté que les liquides, et à plus forte raison les gaz, s'échappent à travers les membranes poreuses. Le passage ne se fait pas avec la même rapidité pour les divers gaz, et M. Graham a observé que les quantités de gaz qui traversent une ouverture en mince paroi sont en raison inverse des racines carrées des densités. L'hydrogène, étant le plus léger de

tous les gaz, s'infiltrera beaucoup plus vite que l'air et les autres gaz à travers les membranes animales et les corps poreux. Place-t-on, par exemple, un petit ballon en baudruche, plein d'air, dans une grande cloche remplie d'hydrogène, il passe beaucoup plus d'hydrogène dans le ballon qu'il n'en sort d'air; aussi voit-on le ballon se gonfler davantage, et au bout de douze à vingt-quatre heures il éclate quelquefois. L'inverse arrive quand on gonfle un aérostat avec de l'hydrogène ; il s'en échappe beaucoup d'hydrogène, et le dégonflement a lieu rapidement.

Ce pouvoir endosmotique considérable de l'hydrogène, joint à son prix élevé, a fait abandonner ce gaz pour le gonflement des ballons. On le remplace aujourd'hui par le gaz de l'éclairage, qui est moins léger et plus économique.

L'hydrogène est le seul gaz qui possède une conductibilité sensible pour la chaleur. Cette propriété l'éloigne des métalloïdes pour le rapprocher des métaux (4).

25. Propriétés chimiques. — L'hydrogène est le type des corps combustibles. Il brûle avec une flamme faible; il éteint les corps en combustion plongés dans son intérieur, parce qu'il s'empare du corps comburant nécessaire à sa propre combustion et à la leur. En brûlant il donne naissance à de l'eau (*fig.* 22).

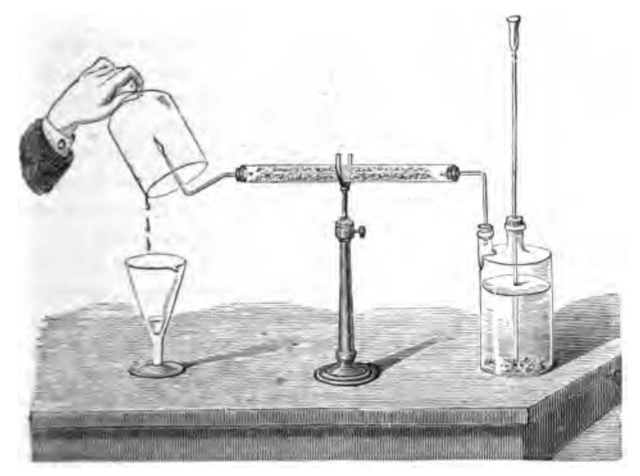


Fig. 22.

Pour le démontrer, on prépare de l'hydrogène, on dessèche

ce gaz en le forçant à passer dans un tube horizontal contenant du chlorure de calcium fondu, et on l'enflamme à l'extrémité du tube effilé qui termine l'appareil.

Si l'on recouvre ce tube d'une cloche sèche, ses parois restent transparentes tant que l'on n'allume pas l'hydrogène. Mais dès que l'on met le feu le verre se couvre d'un nuage, puis d'une rosée; et bientôt l'eau ruisselle sur les parois. Cette eau est formée par l'union de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air.

La flamme de l'hydrogène est très faible comme éclat, mais elle est extrêmement chaude. C'est là un fait important à retenir : la température d'une flamme n'a aucun rapport avec son éclat.

Lorsqu'on met le feu à une éprouvette contenant de l'hydrogène, il en résulte une légère explosion qui devient plus forte si l'on mêle de l'air à l'hydrogène, et qui devient même violente si l'on met le feu à un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène (33). Cette explosion est due à l'expansion subite et énorme que prennent les gaz par suite de cette haute température, et à la contraction qui a lieu presque aussitôt, quand les deux gaz en s'unissant ont formé l'eau qui, étant liquide à la température ordinaire, n'occupe qu'un volume extrêmement faible; cette condensation donne naissance à une rentrée brusque de l'air. C'est ce double ébranlement produit en un temps extrêmement court qui produit l'explosion.

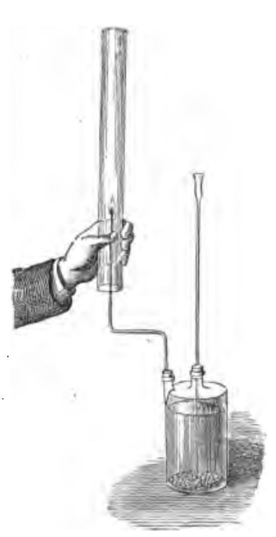


Fig. 23.

Lorsque l'on place dans un large tube ouvert une flamme de gaz hydrogène brûlant à l'extrémité d'un tube effilé, il se produit un son continu; cette expérience prend le nom d'*orgue philosophique* ou d'*harmonica chimique* (*fig.* 23).

26. **Rôle chimique. Applications.** — Quand on veut enlever l'oxygène, le soufre, le chlore d'un composé, on dirige sur lui du gaz hydrogène.

Un courant d'hydrogène, passant sur de l'oxyde de fer légèrement chauffé, le réduit. C'est ainsi que

l'on obtient le fer réduit si employé aujourd'hui (*fig.* 24).

Si l'on fait passer de l'hydrogène dans une éprouvette contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique pour dessécher ce gaz, puis que l'on dirige ce gaz dans un tube horizontal contenant du sesquioxyde de fer hydraté, ce corps qui est jaune se change en une matière gris noirâtre qui est le fer en poudre fine, et il s'échappe du tube de la vapeur aqueuse en abondance

$$Fe^2O^3 + 3H = 3HO + Fe^2.$$

Si l'on dirige un jet d'hydrogène sur un papier où l'on a écrit des caractères avec du nitrate d'argent, ce métal est réduit et les caractères se dessinent en noir.

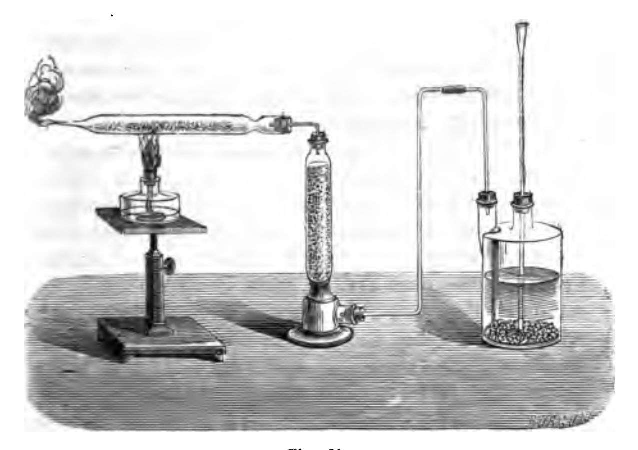


Fig. 24.

L'hydrogène réduit également les sulfures et les chlorures; il se forme de l'acide sulfhydrique et de l'acide chlorhydrique.

M. Graham a montré que certains métaux condensent le gaz hydrogène. Le palladium possède cette propriété au plus haut degré, car il condense 900 fois son volume d'hydrogène.

Pour saturer le palladium d'hydrogène on en forme le pôle négatif d'un voltamètre où l'on décompose de l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

MM. Troost et Hautefeuille ont établi que l'hydrogène forme dans ce cas une combinaison, Pa^2H, avec le palladium : ce qui représente 600 volumes d'hydrogène pour un volume de

palladium. L'hydrogène excédant est simplement dissous dans ce métal.

La combinaison, Pa^2H, ne perd pas sensiblement de gaz à la température ordinaire. Sa densité, 0,62, serait un peu supérieure à celle du lithium, 0,59. Le volume du palladium augmente dans cette fixation, il garde son aspect et ses propriétés métalliques; ce composé a donc les caractères des alliages, et l'hydrogène se comporterait comme les métaux.

L'hydrogène ainsi condensé se combine dans l'obscurité au chlore, il réduit le bichlorure de mercure et les persels de fer; en raison de cette activité plus grande et de son caractère métallique on lui a donné le nom spécial d'*hydrogenium*.

27. **Action sur l'économie animale.** — Scheele l'a respiré sans éprouver aucun malaise, il en fut de même de Pilatre des Rosiers. D'après Maunoir et Paul la voix devient très faible, et ce fait expliquerait cette autre observation que les ouvriers qui fabriquent le chlorure d'étain (il se dégage beaucoup d'hydrogène dans cette préparation) perdent la voix.

« La respiration des animaux au milieu d'une atmosphère où l'hydrogène remplace l'azote, disent MM. Regnault et Reiset, se fait exactement comme dans l'air normal. La consommation d'oxygène paraît seulement plus grande, ce qui tient probablement à ce que l'animal est obligé de respirer plus abondamment pour réparer une plus grande perte de chaleur qu'il fait au contact de l'hydrogène, dont le pouvoir refroidissant est beaucoup plus considérable que celui de l'azote. »

L'hydrogène n'est donc pas toxique : un animal peut vivre dans l'oxygène mêlé à 75 pour 100 d'hydrogène; mais il meurt dans l'hydrogène pur, parce que l'oxygène est un agent indispensable à l'entretien de la vie.

L'hydrogène est absorbé sous l'influence de l'effluve électrique par les matières organiques : l'acétylène a donné à M. Paul Thenard un composé brun qui est un polymère.

1re FAMILLE.

OXYGÈNE, SOUFRE, SÉLÉNIUM, TELLURE, ET LEURS COMBINAISONS AVEC L'HYDROGÈNE ET ENTRE EUX.

OXYGÈNE.

De γεννάω ὀξύ, *j'engendre l'acide.*

Découvert par Priestley le 1er août 1774.

SYNONYMES : Air vital, air du feu.

O = 8. Cet équivalent représente 1 vol. (36).
Densité rapportée à l'air 1,1056. Poids du litre 1gr,429.
Poids atomique 16. Formule atomique Θ (1).
Liquéfié par M. Cailletet, puis par M. Pictet à — 140° sous 320 atm. Densité à l'état liquide = I.
Propriété caractéristique. — Il ne brûle pas, mais il fait brûler énergiquement les autres corps. C'est le type des corps comburants.

28. **État naturel. Préparation.** — L'oxygène est le corps le plus répandu dans la nature. Il forme plus du tiers de l'écorce terrestre. Il constitue le cinquième du volume de l'air, les 8/9 du poids de l'eau. Il entre dans la composition de tous les tissus végétaux et animaux.

On peut le retirer d'une foule de substances riches en oxygène : le nitre, le permanganate de potasse, le bichromate de potasse, le bioxyde de barium, en fournissent beaucoup et ont été employés dans des circonstances données; mais on ne le prépare guère aujourd'hui qu'avec l'oxyde de manganèse et le chlorate de potasse.

Emploi du bioxyde de manganèse. — Ce minéral, connu sous les noms de *peroxyde de manganèse* ou même de *manganèse,* est assez commun dans la nature.

Après l'avoir réduit en petits grains, on l'introduit dans une cornue en grès de manière à la remplir aux 2/3 (*fig.* 25). On y adapte un tube à dégagement qui plonge par son autre extrémité dans une terrine ou une cuve à eau, sous un têt percé sur lequel on place les éprouvettes ou les flacons pleins d'eau destinés à recueillir le gaz. La cornue, suspendue et fixée dans le laboratoire d'un four à réverbère, est portée lentement au rouge. On

(1) Voir l'article où l'on traite de la composition de l'eau (36).

ne recueille l'oxygène qu'après avoir laissé dégager à l'air 1 à 2 litres de gaz, car les premières portions sont presque exclusivement formées de l'air de l'appareil.

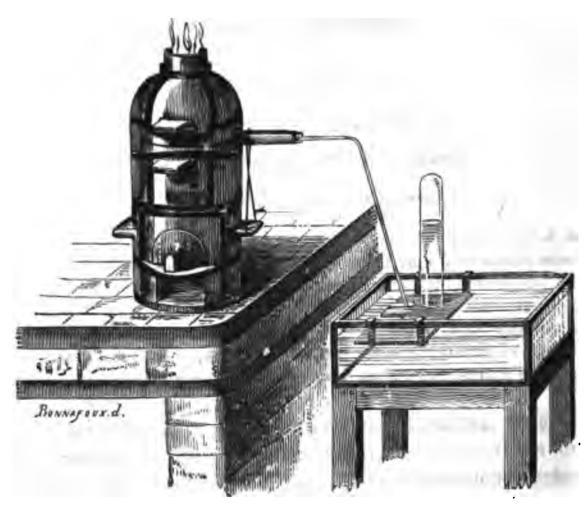


Fig. 25.

Le bioxyde de manganèse renferme toujours de l'eau; celle-ci, vaporisée par la chaleur, donne au gaz un aspect nuageux, mais ce trouble disparaît bientôt.

Cette substance renferme aussi le plus ordinairement du carbonate de chaux, et alors l'oxygène est souillé d'une petite quantité d'acide carbonique. Pour obtenir de l'oxygène exempt de ce gaz, il suffirait de le forcer à passer, au sortir de la cornue, dans un flacon laveur contenant une solution de potasse ou de soude.

Le résidu de la réaction est un oxyde rougeâtre de manganèse qui renferme les 2/3 de l'oxygène du bioxyde.

Par suite, la réaction s'exprime par l'égalité :

$$MnO^2 = O^{\frac{2}{3}} + MnO^{\frac{4}{3}},$$

ou bien, pour éviter les fractions,

$$3(MnO^2) = O^2 + Mn^3O^4.$$

Le bioxyde de manganèse, chauffé dans un vase en verre avec

de l'acide sulfurique concentré, fournirait, non plus le tiers, mais la moitié de l'oxygène qu'il renferme. Le prix de l'acide sulfurique et la nécessité de faire usage de vases en verre rendent ce procédé plus dispendieux et moins commode que le précédent :

$$2MnO^2 + S^2H^2O^8 = O^2 + H^2O^2 + S^2Mn^2O^8.$$

Emploi du chlorate de potasse. — Ce sel est un produit artificiel dont nous ferons connaître les propriétés et les usages. Il fournit plus d'oxygène et il le donne plus rapidement que le bioxyde de manganèse, mais ce moyen de préparation est plus cher que le précédent.

Une cornue en verre et un tube à dégagement constituent tout l'appareil (*fig.* 26).

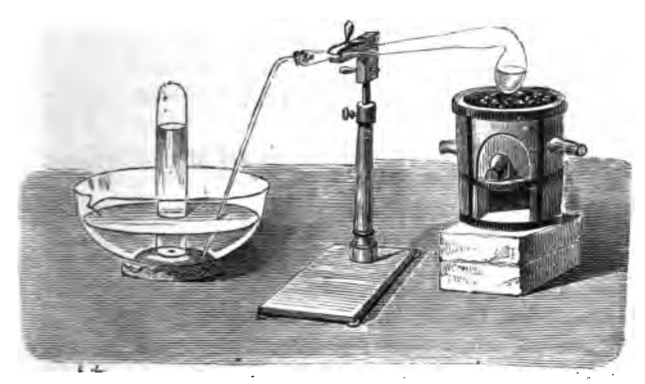


Fig. 26.

On chauffe peu, en ayant soin de disposer les charbons latéralement à la cornue.

Le chlorate fond, puis il se trouble par le dégagement des bulles de gaz qui partent de tous les points du liquide fondu.

Bientôt ce dégagement devient moins actif, et la matière s'épaissit à la surface. Ce phénomène doit être évité, il tient à ce que le chlorate non décomposé a fixé une certaine quantité de l'oxygène mis en liberté et a formé un sel plus oxygéné, le perchlorate de potasse, qui est moins fusible que le chlorate. Si la cornue était chauffée seulement par le fond, il se formerait une croûte de perchlorate qui ne laisserait plus d'issue à l'oxygène, ce gaz presserait sur le fond de la cornue et en amène-

rait la rupture. Le chlorate fondu s'écoulerait dans le feu, et, comme il déflagre sur les charbons, l'opérateur risquerait d'être blessé.

Cette réaction s'exprime par l'égalité

$$2ClKO^6 = ClKO^8 + KCl + O^4.$$

On l'évitera en chauffant les parois latérales et en élevant davantage la température; alors tout l'oxygène du chlorate sera chassé :

$$ClKO^6 = KCl + O^6.$$

Pour déterminer combien 1 kilogramme de chlorate dégage d'oxygène en poids et en volume, il suffit de faire un calcul semblable aux précédents :

$$ClKO^6 = 122,5$$
$$O^6 = 48$$

$$\frac{122,5}{48} = \frac{1000^{gr}}{x} \quad x = \frac{48000}{122,5} = 392 \text{ gr.}$$

Ces 392 gr. représentent $\frac{392}{1,429} \doteq 274$ litres d'oxygène.

La décomposition du chlorate est singulièrement facilitée par la présence de certains corps tels que l'oxyde de cuivre, les oxydes du manganèse, le sesquioxyde de fer, etc.; avec $\frac{1}{30}$ d'oxyde de fer la réaction est tellement brusque qu'il peut en résulter une explosion. Ces matières ne fournissent pas d'oxygène, et leur mode d'action n'est pas encore bien expliqué. On dit qu'elles agissent par leur *présence*, mais il est clair que cette expression n'explique pas le rôle qu'elles jouent dans le phénomène; elle rend simplement compte de la nécessité de leur présence. Le mieux est de mêler le chlorate avec le tiers ou la moitié de son poids de bioxyde de manganèse, et de chauffer avec précaution, car, à certains instants, le dégagement se produit avec une grande violence.

Il est un composé, nommé le chlorure de chaux, qui renferme un acide oxygéné du chlore, l'acide hypochloreux ClO. La solution de ce corps chauffée avec des traces de peroxyde de cobalt, dans un tube en verre ou dans un ballon, dégage de l'oxygène pur :

$$CaClO^2 + CaCl = 2CaCl + O^2.$$

ιyde de cobalt reste inaltéré comme les oxydes de man-

ganèse, de fer et de cuivre dans la préparation précédente, et il peut servir indéfiniment.

Extraction de l'oxygène de l'air. — Il existe plusieurs moyens d'extraire l'oxygène de l'air, mais jusqu'à ce jour on n'est pas arrivé à l'en retirer économiquement. M. Boussingault avait pensé réaliser ce désideratum au moyen de la baryte, BaO; cet oxyde absorbe l'oxygène de l'air au rouge sombre pour donner le bioxyde, BaO^2, lequel chauffé un peu plus fort régénère la baryte, qui peut servir de nouveau à condenser l'oxygène de l'air. Mais la baryte, après avoir servi plusieurs fois, perd sa propriété absorbante. Une addition de chaux ou de magnésie maintient plus longtemps cette porosité; néanmoins le procédé n'est pas économique.

MM. H. Deville et Debray ont proposé un autre moyen, qui consiste à décomposer l'acide sulfurique par la chaleur : il se forme de l'oxygène, et de l'acide sulfureux qui peut régénérer de l'acide sulfurique sous l'influence de l'air.

Le chlorure de cuivre, traité par un courant de vapeur d'eau, fournit de l'oxychlorure qui, chauffé à 400°, régénère le chlorure en dégageant l'oxygène absorbé.

MM. Teyssié du Motay et Maréchal ont employé avec succès le moyen suivant :

On place dans une cornue de terre des quantités équivalentes de bioxyde de manganèse et de soude caustique, et on les chauffe vers 450 degrés dans un courant d'air lancé par un moyen mécanique quelconque. La masse se transforme en un composé du manganèse plus oxygéné que le bioxyde, nommé l'*acide manganique*, qui se combine avec la soude. Au bout d'une heure ou deux, on arrête l'accès de l'air, et l'on dirige dans la cornue un courant de vapeur d'eau surchauffée, qui désoxyde le manganate de soude et entraîne l'oxygène. Ce gaz et la vapeur d'eau passent dans un tube refroidi où l'eau se condense, et le gaz est recueilli dans un gazomètre.

Lorsque le dégagement d'oxygène s'arrête, il reste dans la cornue un mélange de soude et de sesquioxyde de manganèse qui, soumis à un courant d'air, fixe de nouveau l'oxygène de l'air.

29. **Propriétés de l'oxygène.** — Ce gaz est dépourvu d'odeur, de saveur et de couleur. Il est un peu plus soluble dans l'eau que l'hydrogène; 1 litre d'eau à 0° dissout 41 centimètres cubes de ce gaz. Un litre d'alcool en dissout 280 centimètres cubes.

Propriétés chimiques. — Ce gaz possède comme l'hydrogène des affinités puissantes, mais elles sont de nature tout à fait opposée : il est le type des corps comburants, comme l'hydrogène est le type des corps combustibles. Suspendons à un fil de fer un fragment de charbon de bois allumé par son extrémité, et introduisons-le dans l'oxygène : aussitôt il s'embrase dans toute sa masse. Avec l'hydrogène il donne de l'eau dès qu'on en approche un corps porté au rouge. Enflammez une bougie, une allumette, soufflez-les de façon qu'il reste quelques points incandescents, et plongez-les dans une éprouvette d'oxygène : vous les verrez se rallumer avec énergie ; la bougie, l'allumette sont essentiellement des composés de carbone et d'hydrogène.



Fig. 27.

L'oxygène s'unit énergiquement aux autres combustibles : du soufre, du phosphore embrasés, placés dans une petite coupelle en terre et introduits dans un flacon d'oxygène, brûlent avec intensité, le premier avec une flamme bleue, le second avec un éclat éblouissant (*fig.* 27).

Si, après avoir opéré ces combustions, on introduit de la teinture de tournesol dans les flacons, celle-ci se colore faiblement en rouge dans le vase où le charbon a brûlé, plus vivement dans le produit de la combustion du soufre, et elle prend avec le composé du phosphore la teinte *rouge pelure d'oignon,* qui est l'indice d'un acide fort. En conséquence les métalloïdes donnent des acides dans leur combustion.

Les métaux brûlent aussi dans l'oxygène. Un fil de magnésium embrasé répand dans l'oxygène une lumière très éclatante. Il en est de même du fer ; mais, comme il est moins combustible, on suspend à son extrémité un petit fragment d'amadou qui, allumé avant l'introduction dans le gaz, s'y embrase et échauffe le fer à un point suffisant pour qu'il brûle lui-même. Le zinc, le cuivre, etc., s'oxydent également dans l'oxygène en jetant un vif éclat. Dans toutes ces combustions il ne se forme pas d'acide, mais des bases ou des corps neutres. C'est là le meilleur caractère chimique pour distinguer les métalloïdes et les métaux.

Nous ferons une autre remarque. La combustion qui, de

toutes, a dégagé la plus vive chaleur a été la moins brillante, c'est celle de l'hydrogène. L'éclat de l'oxydation du fer, du magnésium, et du phosphore est au contraire éblouissant.

Ces exemples et une foule d'autres mènent à cette conclusion que l'éclat et la chaleur d'une flamme ne sont pas des phénomènes intimement liés l'un à l'autre : une flamme, même peu chaude, est éclairante lorsqu'elle contient un corps solide incandescent. L'eau produite dans la combustion de l'hydrogène est une vapeur, tandis que l'oxyde de fer, l'oxyde de magnésium, et l'acide phosphorique sont des substances solides.

Combustion vive et combustion lente. — Nous avons dans les lignes précédentes employé indistinctement les deux mots, *combustion* et *oxydation*. Le premier doit être compris dans une acception plus large ; il y a combustion non seulement lorsqu'un corps se combine avec éclat avec l'oxygène, mais encore toutes les fois que deux substances s'unissent avec chaleur et lumière. Ainsi, quand de l'antimoine jeté dans le chlore prend feu, on dit que l'antimoine brûle dans le chlore.

Il est des oxydations qui ont lieu sans dégagement de chaleur lumineuse, telles sont l'oxydation du fer qui produit la rouille, le changement de l'alcool en vinaigre, la respiration : on dit que ce sont des combustions lentes.

30. Respiration. Applications de l'oxygène. — L'oxygène est un des éléments de l'air. C'est lui qui est le principe des combustions lentes et vives qui se réalisent dans ce milieu ; or il est clair que cette découverte ne pouvait être faite avant que l'oxygène eût été connu. C'est à Lavoisier qu'on doit la théorie de la combustion et de la respiration, et la démonstration de ce point capital que l'une et l'autre sont deux manifestations différentes du même phénomène. Il montra par l'introduction de la balance dans toutes ces recherches que l'oxygène se fixe sur le combustible, et que le produit brûlé pèse exactement ce que pèsent le combustible et l'oxygène.

Avant lui, on supposait qu'un corps en brûlant perd une partie de sa matière, que l'on appelait le *phlogistique*, et l'on admettait qu'au moment où le corps brûlé régénère ses éléments, il reprend le phlogistique perdu. Il est clair que cette théorie tomba le jour où Lavoisier montra que le produit d'une combustion, un oxyde par exemple, pèse plus que le métal ou l'élément duquel il provient.

La respiration est une combustion lente. L'oxygène ne peut être remplacé par aucun autre corps dans la respiration. La

dose de ce gaz, dans l'air, est d'un cinquième environ; sa proportion ne peut pas diminuer beaucoup sans qu'il y ait danger, car M. Leblanc a établi que la respiration est fort gênée dans une atmosphère contenant encore 15 à 16 pour 100 d'oxygène (1).

Dès que Priestley eût découvert l'oxygène, il songea aux applications thérapeutiques de ce gaz, car il dit :

« Cet air serait particulièrement salutaire aux poumons dans « certains cas de maladie, lorsque l'air commun ne suffirait « pas pour en évacuer assez promptement l'effluve putride. »

Il en inhala, et il lui sembla que sa poitrine se trouvait singulièrement dégagée et à l'aise. Ces essais ne conduisirent pas à une application sérieuse, non plus qu'un grand nombre d'autres, dus à une foule d'expérimentateurs. Morozzo annonça que l'oxygène ramenait à la vie les animaux asphyxiés, et par suite qu'on pourrait l'employer dans les cas d'asphyxie. Ingenhousz, attribuant les fièvres à l'existence d'un air putride, proposa des inhalations d'oxygène dans le traitement de ces maladies; Chaussier imagina des appareils pour ramener à la vie, au moyen de l'oxygène, les enfants nouveau-nés asphyxiés et les noyés, et il préconisa l'emploi de ce gaz dans la phthisie, surtout au début de cette maladie. Ces essais appelèrent l'attention des médecins, et vers 1781 beaucoup d'entre eux considérèrent l'oxygène comme un spécifique contre la phtisie pulmonaire. Les expériences de Chaptal et surtout celles de Fourcroy démontrèrent qu'il n'en était malheureusement rien. Onze phtisiques furent traités sous les yeux de ce dernier. D'abord un mieux se produisit, la respiration était plus large, la toux diminuait; mais bientôt le mal s'accéléra d'une façon anormale, et une fièvre menaçant de devenir inflammatoire obligea de renoncer au traitement.

Ces expériences conduisirent à une exagération inverse; on en conclut que l'oxygène était un corps irritant, délétère, malgré des expériences de Lavoisier et de Séguin, qui leur avaient permis de conclure que l'oxygène pur est sans action nuisible sur l'économie. MM. Regnault et Reiset reprirent cette étude, et leur travail confirma pleinement les recherches de Lavoisier et de Séguin. L'irritation remarquée par certains expérimentateurs tient probablement à quelques impuretés de

(1) On traitera de la respiration avec grands détails dans la Chimie biologique (375).

l'oxygène, au chlore, par exemple, que l'on rencontre souvent dans le gaz préparé avec le chlorate de potasse.

D'après MM. Demarquay et Leconte, les inhalations d'oxygène produisent de merveilleux effets sur les personnes affaiblies et débilitées et sur les tempéraments lymphatiques et scrofuleux; ce serait un médicament utile pour combattre la chlorose, l'anémie, la chloroanémie, et en général tous les états pathologiques produits par un défaut d'oxygène dans le sang. Dès 1851 M. Bouchardat, ayant constaté un abaissement de 1° ou 2° dans la température des glucosuriques fortement atteints, a fait respirer de l'oxygène à des diabétiques, qui en ont éprouvé, paraît-il, de bons effets.

Aujourd'hui, la pratique médicale, s'appuyant sur ces recherches, accueille l'oxygène avec une certaine faveur, et M. Limousin, pharmacien à Paris, a établi dans son officine une salle d'inhalation, et imaginé un inhalateur spécial.



Fig. 28.

L'oxygène n'est pas encore employé dans la grande industrie. Cependant M. H. Deville a montré que la chaleur produit

dans la combustion de l'hydrogène par l'oxygène était susceptible de fondre le platine. En effet, au moyen du chalumeau oxyhydrique on fond sans difficulté les corps les plus réfractaires (argent, or, cuivre), on oxyde le zinc, le fer, etc., et le mélange de ces deux gaz, qui donne une flamme très faible, produit lorsqu'il est lancé sur un corps infusible, comme la chaux, la magnésie, la zircone un éclat éblouissant qui est désigné sous le nom de lumière de *Drummond*. M. Teyssié du Motay a fait récemment des essais pour remplacer l'éclairage au gaz ordinaire par la lumière oxyhydrique.

OXYGÈNE ALLOTROPIQUE OU OZÔNE.

31. Les personnes à peu de distance desquelles a éclaté la foudre disent avoir ressenti une odeur particulière qui se rapproche de celle du soufre ou de quelques métaux que l'on frotte. Cette même odeur se remarque encore lorsqu'on tourne vivement une machine électrique.

En 1840, Schönbein constata que l'oxygène recueilli au pôle positif de la pile possède cette odeur très développée lorsque l'électrode est en platine, en or, ou en un autre métal inoxydable. Ce savant resta indécis sur la nature de ce gaz; néanmoins il le nomma ozône, de ὄζω, je sens.

1° Voici comment on peut opérer (*fig.* 29) :

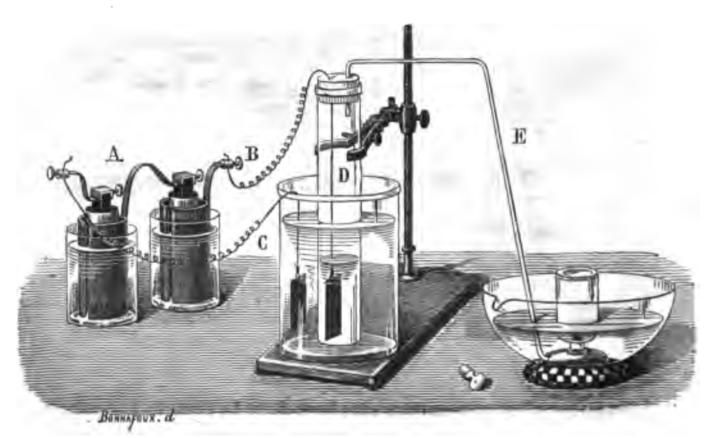


Fig. 29.

A, B, 2 éléments de pile.

C, vase contenant 5 volumes d'eau mélangés à 1 volume d'acide sulfurique. On refroidit ce vase en l'entourant d'eau froide.

D, tube ouvert par le bas, fermé en haut par un bouchon à l'émeri dans lequel sont fixés un fil de platine communiquant avec le pôle positif de la pile, et un tube à gaz E. L'oxygène se dégage par ce tube; on le recueille sur de l'eau pure dans des flacons bouchés à l'émeri.

L'hydrogène se dégage à l'électrode négative placée dans le vase C et se perd dans l'air.

Le gaz recueilli est loin d'être pur; c'est de l'oxygène contenant au plus $\frac{1}{100}$ d'ozône.

2° Du phosphore qui s'oxyde lentement dans l'air humide amène la transformation partielle de l'oxygène de cet air en ozône (*fig.* 30).

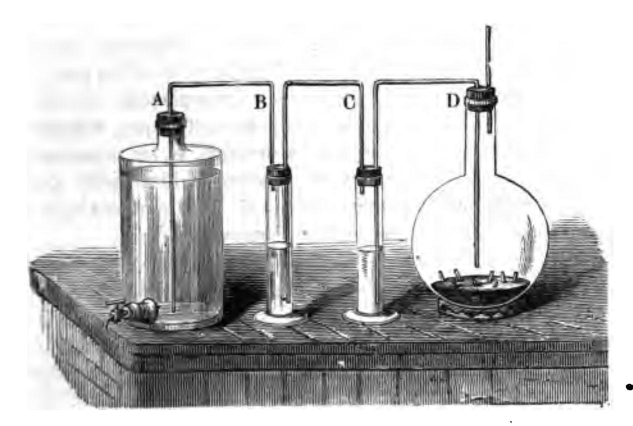


Fig. 30.

A, flacon aspirateur plein d'eau.

B, éprouvette contenant de l'iodure de potassium et de l'amidon dissous dans l'eau.

C, éprouvette renfermant de l'eau destinée à retenir les vapeurs phosphoreuses.

D, grand ballon où sont des bâtons de phosphore à demi plongés dans l'eau.

Lorsqu'on ouvre le robinet de l'aspirateur l'air extérieur entre dans le ballon par le tube ouvert, lèche la surface du

phosphore et s'ozônise partiellement : une partie de cet ozône s'unit au phosphore pour former de l'acide phosphoreux ; le reste de ce gaz échappe à la combinaison, et est entraîné par l'aspiration dans les éprouvettes placées à la suite.

3° On obtient de l'oxygène ozôné en traitant à froid du bioxyde de barium et d'autres suroxydes par de l'acide sulfurique concentré.

4° La méthode qui donne la plus forte proportion d'ozône est l'emploi des décharges obscures d'électricité, qui n'ont pas, comme l'étincelle, l'inconvénient de le détruire en partie au fur et à mesure de sa formation. Les appareils proposés sont nombreux. On peut faire passer l'oxygène à travers un tube à gaz très étroit, dans lequel est, suivant toute sa longueur, un fil de platine ou même de cuivre, tandis qu'un autre fil est enroulé en spirale autour de ce tube. Avant de faire arriver l'oxygène on met chacun des fils en communication avec les deux pôles d'un appareil d'induction : l'oxygène recueilli sur l'eau ou sur le mercure est fortement odorant. (M. Houzeau.) On peut avoir 60 à 70 milligr. d'ozône par litre. On obtient de meilleurs résultats en remplaçant les fils par des liquides conducteurs, comme l'acide sulfurique, le mercure. Le gaz passe dans un espace annulaire, et les liquides conducteurs sont l'un à l'extérieur, l'autre à l'intérieur de cet espace. La disposition imaginée par M. Berthelot est très pratique parce que l'appareil est une éprouvette.

Nature de l'ozône. — C'est de l'oxygène modifié. En effet, MM. Marignac et de la Rive d'une part, et MM. Becquerel et Fremy de l'autre, ont montré que l'oxygène pur, préparé par une méthode quelconque, soumis à l'influence d'un grand nombre d'étincelles électriques dans un vase en verre hermétiquement clos, fournit de l'ozône, et que, si l'on absorbe cet ozône, l'oxygène restant en fournit une nouvelle quantité. Comment donc absorber l'ozône sans enlever l'oxygène ? Il suffit d'introduire dans le gaz une solution d'iodure de potassium. L'oxygène n'agit pas sur ce composé tandis que l'ozône met l'iode en liberté. Comme l'iode libre donne avec l'amidon un composé bleu et que cette réaction est d'une extrême sensibilité, on peut déceler ainsi des traces d'ozône dans de l'oxygène.

Si l'on fait passer une série d'étincelles électriques dans de l'oxygène pur enfermé sur une solution mixte d'iodure de potassium et d'amidon (*fig.* 31), on voit ce liquide bleuir et le gaz disparaître à la longue.

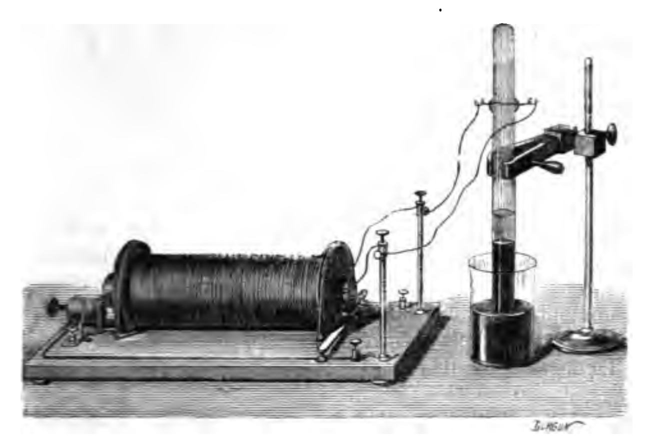


Fig. 31.

La constitution de l'ozône a été établie par des travaux nombreux qui étaient d'autant plus délicats que l'oxygène ne contient que de fort petites quantités d'ozône ; nous ne pouvons que citer les résultats.

1° L'ozône est de l'oxygène condensé, car si l'on ozônise de l'oxygène, le volume se contracte.

2° Si on chauffe un volume déterminé d'ozône, ce volume augmente. Mais si l'on traite cet ozône par de l'iodure de potassium ou par tout autre corps qui s'oxyde, le volume ne change pas, et il reste de l'oxygène ordinaire : donc l'ozône contient un volume d'oxygène *ordinaire* égal au sien.

D'autre part l'oxygène *actif* qui a produit les oxydations occupe la moitié du volume de l'ozône.

3° L'oxygène *actif* représente le tiers du poids de l'ozône qui l'a produit.

Donc 2 vol. oxygène *ordinaire* pesant.....	16	$= O^2$
s'unissent à 1 *vol.* oxygène *actif* pesant	8	$= O$
pour donner 2 vol. ozône pesant.........	24	$= O^3$

4° La densité de l'ozône est une fois et demie celle de l'oxygène ordinaire $= 1,658$.

M. Berthelot a constaté que l'ozône se forme avec absorption de chaleur ; ce fait, qui est extraordinaire, car la condensation s'accompagne ordinairement d'un dégagement de chaleur,

explique l'activité plus grande de l'ozône par ce que cette chaleur se dégage pendant les oxydations qu'il produit.

Propriétés. — L'ozône commence à se transformer en oxygène dès la température de 100°. Il se détruit entièrement à 237°. L'ozône est un oxydant d'une extrême énergie : il oxyde le chlore, le brome, l'iode; nous avons vu en effet qu'il chasse l'iode de sa combinaison avec un métal; mais si l'on continue son action il s'unit à l'iode et on obtient de l'iodate de potasse. Il oxyde le phosphore, l'arsenic; il produit avec l'ammoniaque des fumées blanches dues à la formation d'azotite et d'azotate d'ammoniaque. Une lame d'argent noircit en donnant le bioxyde AgO^2. Il est absorbé par le mercure.

Le liège, le caoutchouc, l'alcool, les matières organiques en général sont oxydées par l'ozône. Aussi convient-il, quand on veut préparer l'ozône, d'employer des appareils entièrement en verre.

Il décolore les matières organiques, le rouge d'aniline, le sulfate d'indigo par exemple, et il n'est pas douteux qu'il ne joue un rôle dans le blanchiment du chanvre, du lin qu'on expose sur le pré.

Ozône atmosphérique. Son action sur l'économie. — Puisque les étincelles électriques ozônisent l'oxygène, il s'en forme évidemment dans l'air et il doit y jouer un rôle important; c'est pourquoi de nombreux expérimentateurs ont cherché à établir sa présence dans l'air. On avait fondé de grandes espérances sur le bleuissement du papier à l'iodure de potassium et l'amidon (papier ozônométrique); mais les vapeurs nitreuses, une lumière intense même (M. Cloez), suffisent pour bleuir ce papier.

M. Houzeau a conseillé d'employer, outre le papier ioduro-amidonné, du papier de tournesol rouge, peu coloré, plongé à moitié dans une solution d'iodure de potassium. On conçoit en effet que l'ozône chassant l'iode, et formant de la potasse, ce papier se teinte en bleu dans la partie où est l'iodure; l'autre moitié ne change pas de couleur. On a objecté que les vapeurs nitreuses de l'air pouvaient aussi décomposer l'iodure de potassium et former un corps alcalin, le nitrite de potasse.

Pour lever tous les doutes sur l'existence réelle de l'ozône dans l'air, M. Andrews a montré que de l'air atmosphérique non calciné, qui bleuit le papier ioduro-amidonné, cesse de le colorer lorsqu'on le force à passer dans un tube chauffé à 260°. Or, de l'air contenant du chlore ou des composés nitreux

reste actif sur le papier ioduro-amidonné, même après la calcination de cet air.

Si l'ozône fait régulièrement partie de notre atmosphère, il doit agir sur les matières oxydables, et détruire notamment les substances d'odeur désagréable inconnues encore dans leur nature, qui résultent de la putréfaction des matières organiques azotées, car l'expérience directe a montré que l'ozône artificiel les décompose.

Il n'est pas douteux que ces miasmes soient malsains; par conséquent l'ozône est un agent de purification de l'atmosphère.

Son action sur l'organisme est énergique. De l'air à 70 milligr. d'ozône par litre produit un coryza très fort qui peut être suivi de crachements de sang. Une souris succombe quand on lui fait respirer une faible quantité de ce corps. Comme certaines maladies paraissent tenir à l'introduction d'animalcules dans les voies respiratoires, on comprend que l'absence de l'ozône dans l'air puisse déterminer ou faciliter le développement de ces maladies, car les infusoires sont tués par l'ozône.

Inversement, il est possible que ce corps prenne naissance dans l'air en plus forte proportion dans certaines circonstances, lorsque par exemple l'atmosphère est chargée d'électricité, et que cette substance soit la cause de certaines épidémies.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

On en connaît deux:
Le protoxyde d'hydrogène ou l'eau, HO;
Le bioxyde d'hydrogène ou l'eau oxygénée, HO^2.

EAU.

HO = 9; cet équivalent représente 2 volumes.
L'eau est formée de 2 vol. d'H et de 1 vol. d'O condensés en 2 vol.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 0,622.
Double densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 18.
Formule moléculaire, $H^2\Theta$.
L'eau bout à 100° sous la pression de 76cm, elle fond à 0°.
Propriétés saillantes. — C'est le corps neutre par excellence, le dissolvant le plus général.

État naturel. — L'eau joue un rôle immense dans la nature. Elle couvre les quatre cinquièmes de la terre. Elle forme environ les trois quarts du corps des animaux. Elle est absolument indispensable à l'existence des végétaux et des animaux.

32. Composition. — Cavendish reconnut en 1781 que l'hydrogène donne de l'eau lorsqu'il brûle. Mais ce savant et un grand nombre d'autres qui étudiaient cette question, parmi lesquels sont Watt et Priestley, aveuglés par la théorie du phlogistique (30), n'arrivèrent pas à expliquer cette formation d'eau, et ce fut Lavoisier qui en conclut que l'eau est un composé d'hydrogène et d'oxygène (*fig.* 32).

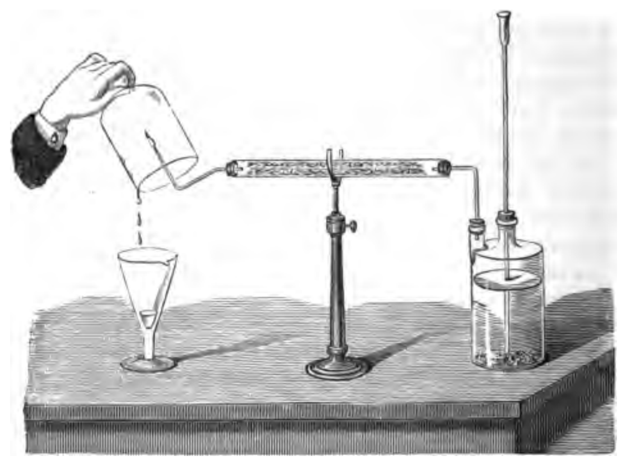


Fig. 32.

Lavoisier a prouvé que l'eau est formée d'hydrogène et d'oxygène par la synthèse et par l'analyse. Ces expériences, auxquelles prirent part Monge, Chaptal et la plupart des savants de l'époque, sont remarquables au point de vue qualificatif; mais elles laissent à désirer quantitativement parlant, parce qu'à cette époque on ne connaissait pas le moyen de dessécher les gaz et que l'humidité altérait les résultats pondéraux.

Le procédé synthétique dont Lavoisier fit usage fut la combinaison des deux gaz mesurés avec soin sous l'influence des étincelles électriques.

La méthode analytique dont il se servit fut la décomposition de la vapeur d'eau par le fer chauffé au rouge.

Pour déterminer la composition de l'eau on recourt maintenant aux procédés suivants.

Analyse de l'eau par la pile. — On place dans un vol-

tamètre de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, et on y dirige le courant électrique que donnent 4 à 6 éléments Bunsen (*fig.* 33).

En réalité ce n'est pas l'eau qui se décompose, mais la combinaison de l'acide et de l'eau, appelée hydrate d'acide sulfurique.

Si l'eau avait été rendue alcaline, ce serait l'alcali hydraté qui se détruirait. (M. Bourgoin.)

Un gaz se dégage sur chaque fil polaire. Au pôle zinc (négatif) le volume est double du gaz recueilli au pôle charbon (positif).

Le gaz le plus abondant brûle avec la flamme faible qui caractérise l'hydrogène; l'autre jouit de la propriété distinctive de l'oxygène : il rallume une bougie ou une allumette n'ayant plus que quelques points en ignition.

Ce sont deux physiciens anglais, Nicholson et Carlisle, qui firent les premiers l'expérience de la décomposition de l'eau, en 1800. Ce moyen d'analyse ne présente pas une grande rigueur en raison de diverses circonstances, et notamment de la formation d'une certaine quantité d'ozône, d'eau oxygénée, et d'acide persulfurique dans le cas où l'on électrolyse de l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

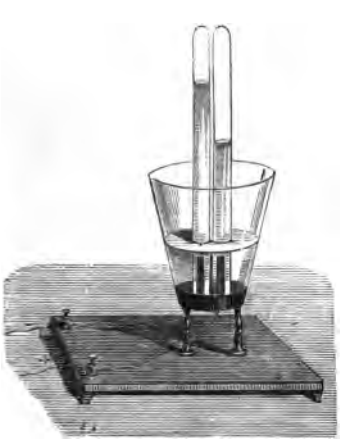


Fig. 33.

33. Synthèse de l'eau en volumes. — L'oxygène et l'hydrogène se combinent avec une extrême facilité. Que l'on introduise un corps porté au rouge dans un flacon renfermant un mélange de un volume du premier gaz et de deux volumes du second, et ils se combinent instantanément avec explosion. Il convient de n'agir que sur un vase en verre fort, de 200 centimètres cubes au maximum, et de l'entourer d'un linge, parce que le vase risque d'être brisé. Ce procédé n'est pas susceptible de précision.

Il en est de même de celui qui consisterait à combiner l'oxygène et l'hydrogène au moyen du platine spongieux. Pour faire cette expérience il suffit d'introduire un petit fragment

d'éponge de platine dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène. On voit d'abord le platine rougir, et presque aussitôt une vive explosion annonce la combinaison des deux gaz.

L'incandescence du métal résulte de sa grande porosité. Il condense les gaz avec une énergie telle que sa masse est portée au rouge, et c'est la chaleur rouge qui détermine la combinaison.

L'étincelle électrique se prête au contraire à cette synthèse avec rigueur et facilité, mais l'opération doit être faite dans les appareils spéciaux appelés *eudiomètres*.

La méthode eudiométrique a été sinon inventée, du moins perfectionnée par Gay-Lussac et de Humboldt, et c'est à leur travail exécuté en 1805 que la science est redevable de la connaissance de la véritable composition de l'eau en volumes, car leurs prédécesseurs n'avaient pas employé des procédés assez parfaits pour conclure de leurs expériences que l'eau est formée précisément de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène.

Eudiomètre de Volta. — C'est un tube en verre fort (*fig.* 34), terminé en haut et en bas par une monture en laiton munie d'un robinet et d'un entonnoir. La garniture supérieure porte de plus un pas de vis dans le fond de l'entonnoir, et une petite tige latérale en laiton séparée de la monture par un tube en verre rempli de mastic.

On mesure un volume d'oxygène, puis deux volumes d'hydrogène dans un tube gradué, et on les fait passer dans l'eudiomètre rempli d'eau. La mesure doit être faite au niveau de l'eau, de façon que la pression soit la même à l'intérieur du tube que dans l'atmosphère.

Quelquefois on se sert d'une jauge ou d'un petit tube que l'on remplit une fois d'oxygène, et deux fois d'hydrogène.

Lorsque l'eudiomètre est ainsi préparé, on fait passer une étincelle électrique, au moyen d'un électrophore, d'une machine électrique, ou de tout autre appareil. Quand l'étincelle arrive dans le mélange, un éclair le sillonne, les gaz se dilatent, et soudain ils disparaissent à l'état d'eau.

Pour s'assurer de la disparition du gaz, on ouvre le robinet supérieur, et on constate qu'il ne monte dans le tube qu'une bulle ou deux. Ces traces de gaz ne devraient pas exister; elles proviennent de ce que, au moment où les gaz sont annihilés subitement, une petite quantité d'air est extraite de l'eau et se réunit à la partie supérieure de l'eudiomètre.

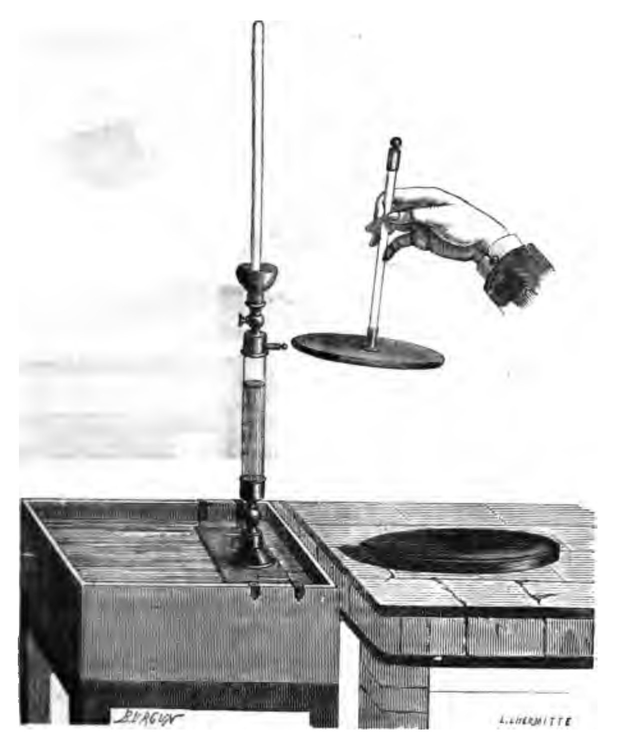


Fig. 34.

La synthèse serait tout à fait exacte sur la cuve à mercure (*fig.* 35).

L'eudiomètre de Gay-Lussac est un tube en verre très épais, dont le fond est bouché par une tige de fer solidement fixée au tube, et dont l'orifice est terminé par une garniture en fer se fermant au moyen d'un bouchon à vis ou par une soupape s'ouvrant de bas en haut.

L'eudiomètre de Mitscherlic est un simple tube gradué, de petit calibre, dans les parois supérieures duquel sont soudés deux fils très fins de platine, ayant leurs extrémités très voisines sans se toucher cependant, et recourbés afin de faciliter le nettoyage du tube (*fig.* 36).

Après avoir acquis la preuve par cette expérience que 2 vo-

lumes d'hydrogène s'unissent intégralement avec 1 volume

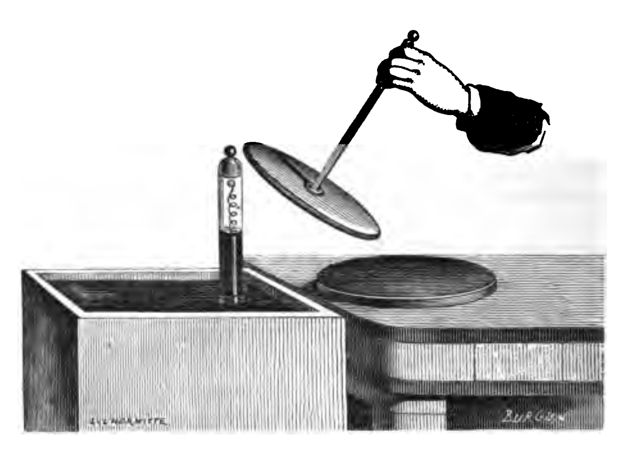


Fig. 35.

d'oxygène pour former de l'eau, on peut vérifier ce résultat par deux autres expériences faites, l'une avec excès d'hydrogène, l'autre avec excès d'oxygène.

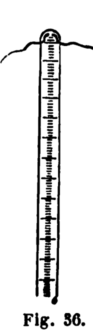


Fig. 36.

Soient 10 centimètres cubes d'hydrogène,
et 10 — — d'oxygène,
placés dans un eudiomètre.

Après le passage de l'étincelle, on trouve un résidu de 5 centimètres cubes qui sont formés d'oxygène pur.

A-t-on au contraire mélangé 15 centimètres cubes d'hydrogène à 5 centimètres cubes d'oxygène, il reste 5 centimètres cubes d'hydrogène pur.

34. Il nous reste à chercher combien il se forme de volumes de vapeur d'eau quand on combine deux volumes d'hydrogène à un volume d'oxygène, et à vérifier les lois de Gay-Lussac sur la simplicité des volumes des gaz qui se combinent (20).

La méthode est très simple : il suffit d'entourer le tube eudiométrique d'un manchon en verre maintenu à une température supérieure à 100°, de façon que l'eau formée reste en vapeur.

On constate dans cette expérience que 2 volumes d'hydrogène s'unissent à un volume d'oxygène pour former 2 volumes de vapeur d'eau.

On peut facilement passer de la composition de l'eau en volumes à sa composition en poids.

Les poids de volumes égaux de deux gaz sont, à une même température et à une même pression, dans le même rapport que leurs densités; par conséquent le poids de 2 volumes d'hydrogène est au poids de 1 volume d'oxygène comme la double densité de l'hydrogène est à la densité de l'oxygène.

La double densité de l'hydrogène est $2 \times 0,069$	$= 0,1386$
La densité de l'oxygène	$= 1,1056$
	1,2442

Ce nombre 1,244 est en effet le double de la densité de la vapeur d'eau, car cette densité est représentée par 0,622.

Le rapport

$$\frac{0,1386}{1,1056} = \frac{1}{8}$$

Donc l'hydrogène et l'oxygène constituent l'eau dans le rapport de 1 à 8 en poids.

35. **Synthèse pondérale de l'eau.** — La difficulté que présentent la mesure et la pesée des gaz, ne permet d'établir la composition de l'eau que d'une manière approximative par les méthodes précédentes. Comme la connaissance exacte de cette composition est une des notions les plus importantes de la chimie, M. Dumas s'est proposé de déterminer, par une méthode synthétique pondérale rigoureuse, le rapport de l'hydrogène et de l'oxygène dans l'eau.

Principe. — On dirige de l'hydrogène pur sur un poids connu d'oxyde de cuivre, et on pèse l'eau produite ainsi que le cuivre,

$$H + CuO = Cu + HO.$$

Berzélius et Dulong avaient déjà employé cette méthode.

Procédé de M. Dumas (*fig.* 37). — A. Flacon producteur d'hydrogène contenant du zinc et de l'eau.

B. Tube en U, renfermant des fragments de verre, mouillés par une dissolution de nitrate de plomb, afin de retenir l'acide sulfhydrique.

C. Tube en U, contenant du sulfate d'argent, pour retenir l'hydrogène arsénié et l'hydrogène phosphoré.

D. Tube contenant, dans la première branche, une solution de potasse concentrée, et dans la seconde, de la potasse solide.

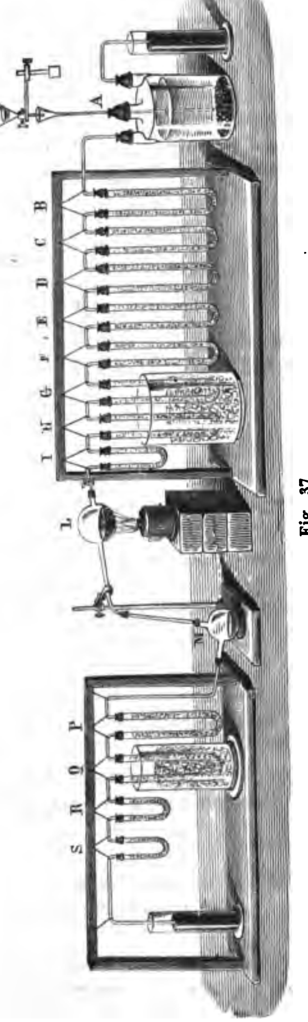


Fig. 37.

E, F. Tubes renfermant de la potasse en fragments. Ces trois tubes arrêtent les carbures d'hydrogène, l'hydrogène silicié et la majeure partie de l'eau.

G, H. Tubes refroidis contenant de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique divisés par des fragments de pierre ponce.

I. Tube *témoin* contenant de l'acide phosphorique. Son poids ne doit pas varier pendant l'expérience, ce qui prouve que la dessiccation de l'hydrogène était parfaite.

L. Ballon en verre très peu fusible, muni de deux robinets, contenant l'oxyde de cuivre.

On chauffe ce ballon, on y dirige de l'air sec pour chasser l'humidité que peut contenir l'oxyde de cuivre, on y fait le vide et on le pèse.

Ce ballon est fixé à des appareils destinés à condenser l'eau produite. Ces appareils, pesés avec soin, se composent : d'un récipient en verre M, de deux tubes en U, contenant, le premier de la potasse solide, le second de la pierre ponce mêlée à de l'acide phosphorique, d'un tube témoin R, rempli de pierre ponce mêlée à de l'acide phosphorique.

La réduction exige dix ou douze heures. Quand elle est terminée, on laisse refroidir l'appareil dans le courant d'hydro-

gène, puis on fait passer un courant d'air au moyen d'un aspirateur plein d'eau, séparé du tube R par un tube S renfermant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

On procède alors aux pesées. Le vase L est pesé vide d'air; la différence entre son poids avant et après l'expérience indique la quantité d'oxygène qui existe dans l'eau formée, et l'augmentation de poids des vases suivants fait connaître cette quantité d'eau. Les nombres obtenus conduisent à :

$$\left.\begin{array}{ll} 11{,}11 & \text{d'hydrogène} \\ 88{,}89 & \text{d'oxygène} \end{array}\right\} 100{,}00$$

Équivalent de l'oxygène, de l'eau. — Il faut donc 8 d'oxygène (corps électro-négatif) pour faire avec 1 d'hydrogène [corps électro-positif (15)] 9 d'eau : ce qui s'exprime en disant que 8 est l'équivalent de l'oxygène par rapport à H = 1, et que la formule de l'eau est HO.

36. **Théorie moléculaire ou atomique.** — Dalton, après avoir découvert la loi des proportions définies (11) en 1807, formula les propositions suivantes : Les poids atomiques des divers corps sont différents. Les proportions définies suivant lesquelles ils se combinent représentent les poids relatifs de leurs atomes. Lorsque Gay-Lussac eut établi (20), en 1808, que les gaz se combinent suivant des rapports extrêmement simples en volumes, il montra qu'en appliquant au gaz l'hypothèse de Dalton, leurs densités doivent être proportionnelles aux poids de leurs atomes ou à des multiples simples de ces poids.

Considérons l'eau : elle résulte de l'union de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène; on admet qu'elle est formée de 2 atomes d'hydrogène pour un atome d'oxygène. Dès lors la formule $H^2\Theta$.

Prenons le poids de l'atome d'hydrogène pour unité; il est clair que les 2 atomes d'hydrogène pèseront 2 et que l'atome d'oxygène pèsera le double de l'équivalent, 16. C'est ici que la notation en atomes se sépare de la notation en équivalents, car si, dans l'un et l'autre système, H=1, il n'y a que 1 d'hydrogène dans l'eau lorsqu'on fait usage des formules équivalentes, tandis qu'il y a 2 d'hydrogène si l'on se sert des formules atomiques qui ont pour base la composition de l'eau en volumes.

Les atomes de l'oxygène, de l'azote, du chlore, etc., occupent le même volume que l'atome d'hydrogène. La vapeur du phosphore et celle de l'arsenic renferment sous le même volume deux fois plus d'atomes que les gaz précédents.

Si, au lieu de rapporter les densités à l'air, on les rapportait à l'hydrogène, comme on le fait pour les atomes, les poids atomiques se confondraient avec les densités, sauf les exceptions signalées plus haut et quelques autres.

Pour ramener à l'hydrogène la densité des gaz rapportée à l'air, il faut la multiplier par 14,44, parce que la densité de l'air est 14,44 relativement à celle de l'hydrogène ; de sorte que, pour avoir le poids atomique d'un corps, il faut multiplier sa densité par 14,44.

Considérons l'oxygène :

Sa densité rapportée à l'hydrogène sera

$$1,105 \times 14,44 = 16.$$

Par suite, 16 est le poids de l'atome d'oxygène, si 1 est le poids de l'atome de l'hydrogène.

Avogadro en 1811, Ampère en 1814, frappés de la simplicité des lois qui régissent les gaz, émirent sur leur constitution des idées dont voici la substance :

Les gaz sont constitués par des particules extrêmement petites, maintenues par la chaleur à une distance telle les unes des autres que toute attraction mutuelle (*affinité ou cohésion*) cesse d'exister. Ces particules ne sont pas les atomes, ce sont des groupes d'atomes sécables par les agents chimiques : nous leur avons donné (21) le nom de *molécules*. Tous les gaz, simples et composés, placés dans les mêmes circonstances de température et de pression, renferment *dans un même volume le même nombre de molécules*.

Tel est le fondement de la théorie moléculaire.

Il est évident que 18 est la plus petite quantité d'eau susceptible d'exister à l'état de liberté, car on ne peut pas concevoir une quantité d'eau plus petite que celle qui est formée par 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène : 18 est le poids moléculaire de l'eau. Comme cette quantité occupe le double du volume occupé par 1 d'hydrogène (34), on dit que la molécule d'eau représente 2 volumes de vapeur. La molécule de gaz ammoniac (50), de gaz chlorhydrique (80), et de la presque totalité des gaz occupe également un volume double de celui de 1 d'hydrogène : on exprime ce fait en disant que la *molécule des corps représente* 2 *volumes de vapeur*. Il est cependant des exceptions à cette règle, et parmi elles nous citerons l'acide sulfurique monohydraté, le perchlorure de phosphore (91) et divers sels ammoniacaux.

La densité de la vapeur d'eau est 0,622 par rapport à l'air. Sa densité, par rapport à 1 d'hydrogène, sera

$$0,622 \times 14,44 = 9.$$

Et 18, poids de sa double densité, représentera le poids de la molécule de l'eau si 1 est le poids de l'atome d'hydrogène.

Par la même raison 2 et 32 sont les poids moléculaires de l'hydrogène et de l'oxygène parce que ce sont les poids de 2 volumes de ces gaz (21).

Si l'on admet ces densités rapportées à l'hydrogène on aura le poids du litre d'un gaz quelconque en multipliant le poids du litre d'hydrogène $0^{gr},0896$ par la densité de ce gaz. Ainsi,

$0^{gr},089 \times 16$ ou $1^{gr},429$ = le poids du litre d'oxygène.

Résumé. — La composition de l'eau peut être exprimée par les diverses manières suivantes :

En centièmes.. { 11,11 d'hydrogène / 88,89 d'oxygène, / 100,00.

En équivalents { H = 1, / O = 8. / 9.

En volumes { 2 volumes d'hydrogène / 1 volume d'oxygène } condensés en 2 volumes.

En molécules { 2 atomes d'hydrogène pesant 2 / 1 atome d'oxygène pesant 16 / 18 poids de la molécule d'eau.

Le poids de cette molécule correspond à 2 volumes de vapeur.

L'atome de l'hydrogène se confond avec son équivalent.

L'atome de l'oxygène est le double de son équivalent.

La molécule de l'eau est le double de son équivalent.

On donne le nom de corps *diatomique* à l'oxygène et à tous les corps qui, comme lui, se combinent à 2 atomes d'hydrogène. Afin d'éviter toute confusion nous représenterons l'atome de l'oxygène, 16, par un O barré, $\ominus$.

Types chimiques. — Un chimiste français, mort jeune encore, après avoir accompli de nombreux et de brillants travaux, Gerhardt, a montré que tous les corps de la chimie pouvaient être ramenés à quatre types. L'eau est le plus important d'entre eux, car son groupe contient les bases, les acides, les sels, les alcools, les éthers, etc., c'est-à-dire le plus grand nombre des corps.

4

Tous peuvent être envisagés, en effet, comme de l'eau dans laquelle la moitié ou la totalité de l'hydrogène est remplacée par des corps simples, ou par des corps composés, appelés *radicaux,* qui jouent le rôle de corps simples.

Les formules atomiques peignent ces faits :

L'eau a pour formule............ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$;

La potasse anhydre............. $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta$;

— hydratée............. $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta$;

L'acide azotique anhydre........ $\left.\begin{matrix}(Az\Theta^2)\\(Az\Theta^2)\end{matrix}\right\}\Theta$;

— monohydraté.... $\left.\begin{matrix}(Az\Theta^2)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$;

L'éther ordinaire................ $\left.\begin{matrix}(\bar{C}^2H^5)\\(\bar{C}^2H^5)\end{matrix}\right\}\Theta$;

L'alcool........................ $\left.\begin{matrix}(\bar{C}^2H^5)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$;

Ces analogies sont à peu près incontestées aujourd'hui. Pour les représenter dans la notation en équivalents il est indispensable de doubler la formule de l'eau, c'est-à-dire de la représenter par le symbole

$$H^2O^2 = 4 \text{ vol.}$$

Moyennant cette convention on arrive à des formules analogues pour les composés nommés plus haut.

L'eau étant

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2,$$

La potasse anhydre se représente par $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O^2$;

— hydratée................ $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2$;

L'acide azotique anhydre........... $\left.\begin{matrix}(AzO^4)\\(AzO^4)\end{matrix}\right\}O^2$;

— monohydraté...... $\left.\begin{matrix}(AzO^4)\\H\end{matrix}\right\}O^2$;

L'éther.......................... $\left.\begin{matrix}(C^4H^5)\\(C^4H^5)\end{matrix}\right\}O^2$;

L'alcool.......................... $\left.\begin{matrix}(C^4H^5)\\H\end{matrix}\right\}O^2$;

L'équivalent rationnel de l'eau et de ses dérivés, ou, ce qui est synonyme, le poids de sa molécule, est la quantité de ce corps qui occupe le même volume que H^2O^2 en vapeur (H^2O^2 occupe le même volume que H^2). Cela revient à dire que pour avoir l'équivalent d'un corps on le réduira en vapeurs, à une température donnée, et l'équivalent sera la quantité de la vapeur de ce corps qui occupe le même volume que 2 d'hydrogène, ce volume étant ramené à la température de 0° et à la pression de 76^{cm}. L'équivalent des divers corps a toujours la même signification, parce que telle est la base sur laquelle on établit leurs formules.

37. **Propriétés physiques.** — L'eau se présente à nous sous les trois états. Elle est liquide à la température ordinaire de nos climats; elle se solidifie à l'époque des froids, et constitue la glace; c'est la vapeur de l'eau qui s'échappe des vases où l'eau est en ébullition.

Au moment où l'eau se change en glace, elle se dilate, et sa densité n'est que de 0,920, celle de l'eau étant 1; cela revient à dire que 920^{cc} d'eau forment 1000^{cc} de glace. Personne n'ignore cette légèreté relative, parce que chacun sait que la glace flotte à la surface des eaux. Cette dilatation explique la rupture des canaux des plantes, des tuyaux de plomb qui servent de conduites d'eau pendant les gelées : aussi doit-on toujours entourer de paille les plantes herbacées ou les tuyaux d'eau au moment des froids. La force d'expansion de l'eau qui se gèle est assez considérable pour faire éclater une bombe; mais si le tube employé est en acier assez résistant pour ne pas éclater, l'eau reste sans se congeler.

La glace comprimée commence par se diviser en fragments, puis ceux-ci se soudent de manière à former un solide ayant la forme du vase où elle est pressée. M. Tyndal se base sur cette sorte de plasticité pour expliquer le changement de forme des glaciers.

La glace n'est pas un corps amorphe, elle forme de petits cristaux qui, vus au microscope, se présentent en prismes hexagonaux réunis en étoiles à six rayons.

La glace fond à un point que l'on prend par convention pour le zéro des thermomètres Réaumur et centigrade. Elle absorbe pour changer d'état une quantité de chaleur nécessaire et suffisante pour élever d'un degré 79 fois son poids d'eau liquide; on exprime ce fait en disant que la chaleur latente de fusion de l'eau est de 79 unités de chaleur.

La glace fondue ne se dilate pas en s'échauffant; elle se contracte jusqu'à ce qu'elle ait atteint la température de + 4°, et à partir de ce point elle se dilate : on traduit ce phénomène en disant que l'eau présente à 4° un maximum de densité. L'eau à ce maximum de contraction est l'unité des densités des liquides et des solides, et le gramme est le poids d'un centimètre cube d'eau à cette température.

Cette propriété du maximum de densité est exceptionnelle; grâce à elle la température des eaux profondes ne descend pas au-dessous de 4°.

L'eau, chauffée dans un vase ouvert à la pression ordinaire (760^{mm}), bout à 100°, et comme l'eau absorbe, pour que ce changement d'état ait lieu, la quantité de chaleur qui élèverait d'un degré un poids d'eau liquide 540 fois plus grand, on dit que la chaleur latente de vaporisation de l'eau est de 540 unités de chaleur.

L'eau possède une chaleur spécifique considérable, exceptionnelle même. Cette propriété jointe à la précédente a pour effet de rendre moins brusques les variations de température à la surface du globe.

La densité de la vapeur d'eau est 0,622.

L'eau, jetée dans un vase maintenu à quelques degrés au-dessus de 100°, entre immédiatement en ébullition et disparaît. Si le vase est chauffé au-dessus de 171°, l'eau ne bout pas, contrairement à ce que l'on aurait pensé; elle ne fait que s'évaporer lentement. Cela tient à ce que l'eau ne touche pas en réalité ce vase. Elle en est séparée par une mince couche de vapeur qui l'isole du corps chaud : un thermomètre placé dans ce liquide marque une température inférieure à 10°. L'eau dans ces conditions forme sur la surface métallique un sphéroïde; laisse-t-on refroidir le métal, l'eau entre en ébullition, quand la température du vase est abaissée vers 171°, parce que le contact a lieu.

L'eau liquide est incolore sous une faible épaisseur, elle n'a ni odeur ni saveur.

L'eau est l'agent de dissolution des substances minérales le plus général et le plus employé.

Elle est le véhicule des aliments, le dissolvant des principes du sang et des autres liquides animaux; l'agent qui propage et équilibre la chaleur dans tout le corps. Elle donne aux membranes la souplesse, l'élasticité et la perméabilité sans laquelle les organes ne pourraient pas remplir leur rôle.

Diffusion. — Lorsqu'on met en contact deux solutions du même sel différemment concentrées, la liqueur la plus étendue cède de l'eau à celle qui est plus concentrée qui lui fournit du sel, et cet échange se continue tant que l'équilibre n'est pas établi. Cette diffusion s'accompagne quelquefois d'une décomposition : ainsi le bisulfate de soude NaO HO, $2SO^3$, formé de deux éléments très inégalement diffusifs, se scinde en sulfate neutre NaO, SO^3, et en acide sulfurique SO^3HO.

Endosmose, colloïdes, cristalloïdes, dialyse. — Nous renvoyons à la physique pour la théorie de ces phénomènes.

Lorsqu'on place entre deux liquides une cloison poreuse, telle qu'une membrane animale, du papier trempé dans l'acide sulfurique, un vase de pile, il se produit un échange. Graham a fait de cette question une étude très remarquable. Il y a des corps très diffusibles ; ce sont les substances cristallisées dont la solution ne présente pas de viscosité : de là le nom de *cristalloïdes* donné à ces corps. Les substances dont les solutions sont visqueuses, qui ne cristallisent pas, ne sont pas diffusibles ; on les appelle *colloïdes*. L'acide silicique, l'alumine, le péroxyde de fer, les gommes, les matières gélatineuses, amylacées, tannantes, albumineuses, extractives sont dans ce cas. Les organes des animaux sont imbibés et remplis surtout de matières colloïdes.

38. **Propriétés chimiques.** — L'eau rendue conductrice est facilement décomposée par le courant électrique en ses deux éléments (*fig.* 33).

Il en est de même de la chaleur. On supposait que cette destruction exigeait la température de fusion du platine ; M. H. Sainte-Claire Deville a montré qu'elle se dissocie déjà à 1000°. Ce fait est plus difficile à constater qu'on ne serait tenté de le croire parce que les deux éléments de l'eau se recombinent dans les parties moins chaudes de l'appareil. Pour le démontrer, M. H. Deville a fait usage de l'appareil suivant (*fig.* 38). De l'eau arrive en vapeur dans un tube en terre poreuse, tandis qu'un courant d'acide carbonique pénètre dans un tube en porcelaine qui entoure le premier. Ce système de deux tubes concentriques est chauffé fortement. L'hydrogène se diffuse plus fortement que l'oxygène dans l'acide carbonique à travers le tube poreux, de sorte que si l'on recueille en D le gaz du tube intérieur, ce sera principalement de l'oxygène et de l'acide carbonique aspiré à travers les pores de la terre, tandis que les gaz du tube extérieur recueillis en C seront sur-

tout de l'acide carbonique et de l'oxygène. Le tube se comporte comme un filtre.

On reconnaîtra facilement les deux gaz à leurs caractères

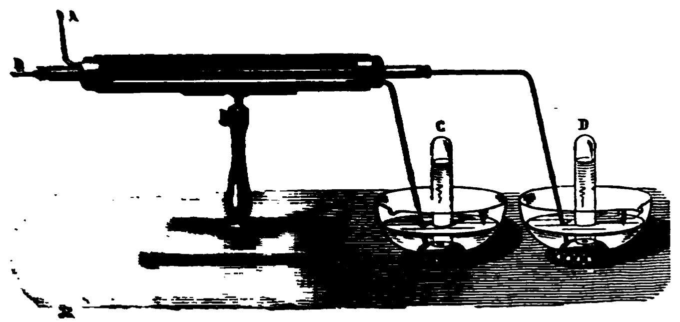


Fig. 38.

ordinaires après les avoir agités avec une solution de potasse ou de soude, qui absorbera l'acide carbonique.

L'eau est décomposée par le chlore et les corps électro-négatifs en donnant de l'oxygène.

$$Cl + HO = HCl + O.$$

En général, les métaux absorbent son oxygène à des températures variables et mettent l'hydrogène en liberté,

$$K + 2HO = KO,HO + H.$$

Ainsi l'eau est décomposée dans maintes circonstances.

Elle se forme, au contraire, dans un grand nombre d'autres, lorsque, par exemple, on prépare le fer réduit.

$$Fe^2O^3 + H^3 = Fe^2 + 3HO.$$

D'autres fois, enfin, l'eau se combine aux corps, et elle forme de véritables composés chimiques qu'on appelle les *hydrates*. L'eau est remarquable en ce qu'elle s'unit indifféremment aux acides et aux bases, ce qui lui a fait donner le nom de corps indifférent; ainsi l'eau versée sur de l'acide phosphorique et sur de la chaux s'y combine avec un vif dégagement de chaleur.

38. État naturel de l'eau. — L'eau des mers, vaporisée par les vents et par le soleil, forme les nuages, qui se condensent sur les sommets froids et qui retombent en pluie ou en neige.

La neige fondue forme une eau qui est presque de l'eau pure, et qui ne renferme pas de gaz en dissolution. M. Boussingault a remarqué que le goître était endémique sur les plateaux des Cordillières où l'on boit exclusivement des eaux provenant de la fonte des neiges.

C'est en raison des influences fâcheuses de l'eau non aérée qu'on introduit de l'air dans l'eau distillée, provenant de la condensation des machines, qui sert à la boisson des équipages sur mer.

L'eau des pluies entraîne à la surface de la terre une certaine quantité des principes qu'elle rencontre dans l'air. Ce sont principalement les gaz de l'air, du carbonate et du nitrate d'ammoniaqne, et des poussières minérales et organiques.

M. Peligot a trouvé dans un litre d'eau de pluie,

Oxygène..........	7^{cc},4
Azote.............	15,1
Acide carbonique..	0,5.

Les eaux s'infiltrent dans le sol, et en dissolvent les principes solubles. Par conséquent, ces principes varieront en nature et en quantité avec la constitution du sol; ainsi l'eau de la Seine qui coule à travers des terrains calcaires renferme, même à peu de distance de sa source, de la chaux en quantité notable, tandis que le Rhône, qui court jusqu'à Lyon sur un lit de granit, arrive à cette ville très peu chargé d'éléments minéraux.

L'eau n'est pas d'autant meilleure pour l'alimentation qu'elle est plus pure, car certains corps et notamment la chaux sont indispensables à la constitution des végétaux et des animaux, et ils ne peuvent pénétrer dans leurs organes que par les aliments et par l'eau. M. Boussingault a constaté, en pesant et analysant la nourriture d'un jeune porc, que l'eau qui servait à son alimentation lui avait cédé 350 grammes de chaux en trois mois.

Un excès de chaux rendrait l'eau d'une digestion difficile, et nuirait à son emploi pour les usages domestiques et industriels.

Outre la chaux, les eaux potables renferment de très petites doses de silice, de magnésie, d'oxyde de fer, de sels alcalins, d'iode, de matières organiques, etc.

Une eau est *potable* et de bonne qualité lorsqu'elle contient par litre moins de 5 décigrammes de matières solides, calcaires presque exclusivement, et qu'elle renferme de 20 à 50^{cc}. de gaz. De plus, elle doit être limpide, fraîche en été, non glacée en hiver, et peu chargée de principes organiques ; les eaux de

source sont seules propres à remplir ces dernières conditions.

Une eau ne renfermant que ces sels, mais contenant une proportion un peu plus forte de sels calcaires et magnésiens, sera dite *crue* ou *lourde*.

On appelle *eaux minérales* celles qui renferment des matières susceptibles d'une action thérapeutique.

Les principales sont :

Les eaux gazeuses.
— acidules.
— salines.
— ferrugineuses.
— sulfureuses.

Enfin, certaines eaux doivent leur action thérapeutique plutôt à leur température plus ou moins élevée qu'aux principes qui y sont contenus ; c'est à celles-ci qu'on devrait réserver le nom d'*eaux thermales*.

Les gaz contenus dans les eaux potables sont beaucoup plus riches en acide carbonique que les gaz de l'eau de pluie. M. Péligot a trouvé dans un litre d'eau de Seine :

Oxygène........	10cc,1
Azote...........	21, 4
Acide carbonique.	22, 6
	54cc,1

Le gaz carbonique provient de l'intérieur de la terre et résulte de la décomposition des matières végétales et animales qui s'opère incessamment dans les premières couches du sol.

Ce gaz joue un rôle important, car le carbonate de chaux est le principe calcaire le plus utile dans les eaux, et ce sel n'est soluble dans l'eau qu'à la condition qu'elle renferme un excès d'acide carbonique. Prenez de l'eau de chaux, versez-y de l'eau de Seltz : aussitôt du carbonate de chaux se précipite insoluble ; ajoutez un excès d'eau de Seltz, ce sel se dissout.

L'eau renferme aussi de la chaux à l'état de sulfate quand elle coule sur du gypse, $CaO,SO_3,2HO$, comme dans le bassin de Paris. Les eaux gypseuses sont beaucoup moins bonnes que les eaux carbonatées.

Pour reconnaître la présence de la chaux dans une eau on y verse de l'eau de savon ou mieux de l'oxalate d'ammoniaque. Plus il y a de chaux, et plus le précipité blanc qui se forme est abondant.

Si la chaux est à l'état de carbonate, elle fournira un dépôt par l'ébullition, et elle fera virer au rose ou au violet la couleur jaune de la teinture de campêche.

On reconnaît la présence des sulfates dans une eau en y versant une dissolution d'un sel de baryte (chlorure, nitrate). Il se forme un précipité blanc *insoluble* dans les acides.

Nous venons de voir que le carbonate de chaux est insoluble dans l'eau, mais qu'il se dissout dans ce liquide à la faveur de l'acide carbonique, qui se rencontre toujours en plus grande quantité dans les eaux de source et de rivière que dans l'eau de pluie, parce que le sol renferme constamment de l'acide carbonique, provenant soit des couches inférieures du sol, soit des végétaux qui se décomposent. Lorsqu'une eau renferme plus d'un demi-millième de carbonate de chaux elle se trouble par suite de l'expulsion de l'acide carbonique. Aussi ces eaux carbonatées, placées dans une chaudière à vapeur, l'incrustent-elles rapidement. Leur séjour prolongé à l'air suffit pour chasser l'acide carbonique; c'est pourquoi les tuyaux des eaux d'Arcueil s'incrustent et se bouchent peu à peu; c'est aussi pour cette raison que les eaux de Saint-Allyre en Auvergne déposent sur les divers objets qu'on y plonge une couche compacte de calcaire, qui les minéralise extérieurement.

Le sulfate de chaux produit également des incrustations, et elles sont d'une extrême dureté. Les eaux sulfatées sont de qualité bien inférieure pour l'alimentation aux eaux carbonatées, et une eau renfermant 2 décigrammes de sulfate de chaux par litre doit être rejetée : on dit qu'elle est *séléniteuse*.

L'eau des puits de Paris est dans ce cas; aussi donne-t-elle dans l'eau de savon un caillot blanc qui consomme du savon sans produire d'action détersive, et forme-t-elle sur les légumes un dépôt dur que la cuisson n'amollit pas.

40. Essais hydrotimétriques (ὕδωρ, *eau*; τιμή, *valeur*; μέτρον, *mesure*). — MM. Boutron et Boudet ont donné une méthode, dite *hydrotimétrique*, au moyen de laquelle on apprécie rapidement d'une façon approximative la quantité de sels calcaires, magnésiens et terreux qui existent dans une eau.

Le principe de cet essai est le suivant : Agitez quelques gouttes d'une solution alcoolique de savon avec de l'eau distillée, une mousse persistante se produira à la surface de cette eau. Faites le même essai avec une eau contenant des sels, la mousse tombera aussitôt; elle ne persistera que lorsque le savon aura précipité tous les oxydes métalliques. Il est clair qu'a-

lors on aura non seulement précipité les bases, mais encore on aura pu mettre un excès d'eau de savon; néanmoins, en opérant avec précaution, on pourra n'en pas mettre un excès sensible, car il suffit de 1 décigramme de savon pour produire une mousse persistante dans 1 litre d'eau.

Les appareils nécessaires à cet essai se composent : 1° d'un flacon, bouché à l'émeri, portant un trait circulaire, et le chiffre 40 à une hauteur telle qu'il y ait 40^{cc} d'eau dans le flacon à ce point, 2° d'une burette graduée d'une façon particulière dans laquelle on introduit jusqu'au trait supérieur une solution alcoolique de savon titrée. Cette liqueur, que l'on achète toute prête dans le commerce, contient une quantité de savon telle que chaque degré de la burette indique environ 1 décigramme de savon, ou 1 centigramme de sels par litre d'eau.

1° On verse de l'eau à essayer dans le flacon, jusqu'au trait 40, on y ajoute peu à peu la solution de savon qui est dans la burette, on agite après chaque addition, et on s'arrête au moment précis où la mousse ne disparaît pas.

On lit alors le chiffre marqué sur la burette au point où la solution affleure à ce moment. Supposons que ce soit le trait 18 : cela signifie que l'eau consomme en pure perte par litre 18 décigrammes de savon ordinaire, ou qu'elle contient *environ* par litre 18 centigrammes de sels calcaires, magnésiens ou terreux.

On peut même avoir, par les opérations suivantes, une idée de la nature des sels terreux contenus dans cette eau.

2° On fait bouillir 100^{cc} de cette eau pendant 20 minutes, on laisse refroidir, on ramène au volume de 100^{cc} avec de l'eau distillée, on filtre et on fait un second essai : la quantité d'eau de savon consommée prouve qu'il y a de la chaux ou d'autres bases terreuses à un autre état que le carbonate, et donne un aperçu de la quantité de ces matières.

3° On précipite l'eau naturelle par l'oxalate d'ammoniaque, et on filtre pour séparer la chaux. L'essai de ce liquide donne une idée de l'existence et de la quantité des sels des bases autres que la chaux.

Il doit être bien entendu que cette méthode ne constitue pas un procédé d'analyse quantitative exact. Néanmoins elle rend des services, car elle permet de constater si une eau de source ou de rivière est potable ou dure, surtout si l'on a soin de faire *comparativement* l'analyse d'une eau reconnue de bonne qualité.

Autres matières contenues dans les eaux. — On avait attribué la maladie du goître à la présence de la magnésie dans l'eau, parce que les eaux des vallées des Alpes, où le goître est endémique, sont toutes magnésiennes. Mais telle n'est pas la cause de cette triste maladie; en effet, les eaux de Rhodez sont beaucoup plus magnésiennes que celles de la vallée de l'Isère. D'ailleurs l'eau de l'Ourq renferme, par litre, plus d'un décigramme de sels de magnésie, et l'eau de Seine en contient des proportions notables.

L'eau des puits de Paris renferme du chlorure de sodium en quantité notable. On s'assurera de la présence des chlorures dans l'eau en y versant du nitrate d'argent; il se forme un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans l'acide nitrique.

Le plus souvent le nitrate d'argent donne dans les eaux un précipité assez abondant, et blanchâtre, mais il disparaît en grande partie quand on ajoute l'acide nitrique. Il était dû à la présence des carbonates, etc. Les eaux, surtout dans les grandes villes, renferment de l'ammoniaque et des matières organiques diverses, de l'urée notamment.

Eau de Seine prise à Bercy. T = 24°. H = 766^{mm}.		*Eau de puits de Paris.*	
Acide carbonique.......	16^{cc},2		
Oxygène..............	3, 9		
Azote................	12, 0		
Silice................	0^{gr},0244	Silice................	traces.
Alumine..............	0, 0005		
Sexquioxyde de fer.....	0, 0025		
Carbonate de chaux....	0, 1655	Carbonate de chaux....	0^{gr},0898
— de magnésie..	0, 0034	Sulfate de magnésie....	0, 5514
Sulfate de chaux.......	0, 0269	— de chaux.......	1, 3521
Chlorure de sodium....	0, 0123	Chlorure de sodium....	0, 0944
Sulfate de potasse......	0, 0050		
Azotate de soude.......	0, 0094		
— de magnésie....	0, 0052	Chlorure de magnésium.	0^{gr},0598
	0^{gr},2544		0^{gr},1475
(M. H. Sainte-Claire Deville.)		(MM. Payen et Poinsot.)	

Une eau chargée de matières organiques est trouble, et elle se putréfie. La putréfaction enlève l'oxygène de cette eau qui devient insalubre et irrespirable pour les animaux. On reconnaît la présence de ces substances au moyen du chlorure d'or, qui donne un dépôt brun d'or métallique. Si on soupçonnait

qu'une eau contînt une proportion un peu forte de matières organiques, on s'en assurerait en en évaporant 100^{cc} environ, et en mouillant le résidu avec de l'acide sulfurique au moment où la dessiccation se termine : les corps organiques noircissent. Pour les doser on évapore lentement un poids ou un volume connu de cette eau; on pèse le résidu séché vers 120° et on le grille. La différence de poids ne donne pas exactement les matières organiques, parce qu'il y a des carbonates qui se détruisent; mais on évitera cette perte en réchauffant la capsule vers 120° après avoir mouillé le résidu avec quelques gouttes d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque.

On peut employer aussi le permanganate. On dissout 1 gr. de ce sel dans un litre d'eau, on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, et on chauffe vers 65°. Lorsqu'on veut essayer comparativement des eaux on met dans un vase cylindrique des volumes égaux des eaux, puis on verse le permanganate dans ces liquides avec une burette graduée jusqu'à ce que le permanganate ne se décolore plus en se mêlant à l'eau. Une eau sera d'autant plus chargée de matières organiques qu'elle décolorera plus de permanganate. Cependant certains corps organiques, l'*urée*, le sucre, la gomme ne sont pas complètement détruits par le permanganate, et, inversement, les nitrites qui se rencontrent fréquemment dans les eaux décolorent le permanganate. Ce procédé peut donc causer des erreurs, et il n'est convenable de l'employer que dans des cas spéciaux.

On trouve encore plusieurs autres matières dans les eaux ordinaires : des *nitrates*, des *nitrites*, de l'*iode*. Si ces sels rendent des eaux très avantageuses en agriculture, elles sont, au contraire, mauvaises pour l'alimentation des chaudières à vapeur. Les tuyaux sont percés, les chaudières corrodées. La présence simultanée des chlorures et des nitrates est encore plus fâcheuse pour l'alimentation des machines.

Pour rechercher la présence des nitrates et nitrites on évapore 2 à 3 litres d'eau à une température peu élevée et on reprend le résidu sec par de l'alcool. On filtre et on évapore au bain-marie; le nitrate de chaux très soluble dans l'alcool reste comme résidu principal. On y constatera la présence du nitrate par les moyens indiqués (61).

C'est M. Chatin qui a décelé la présence de l'iode d'une façon à peu près constante dans les eaux.

Pour constater sa présence on évapore lentement et presque à sec 2 ou 3 litres d'eau dans une capsule de porcelaine avec

un décigramme de carbonate de potasse pur par litre. Un litre d'eau de pluie suffirait.

On reprend le résidu par de l'alcool, on décante cet alcool et on l'évapore lentement à sec. Sur ce résidu on ajoute 2 à 3 gouttes d'eau d'amidon, et on en approche l'extrémité d'une baguette en verre mouillée d'acide nitrique nitreux : le liquide se colore en bleu (75).

Essai des eaux. — On peut arriver facilement et assez vite à reconnaître si une eau peut servir aux usages domestiques et industriels de la façon suivante.

On prend un ou deux litres d'eau, on les évapore lentement à moitié, puis on filtre. Il faut avoir soin de ne chauffer le liquide que par le fond, pour qu'il n'y ait pas calcination de la matière qui se dépose sur les parois au fur et à mesure de l'évaporation; on recueille un précipité de carbonate de chaux et de magnésie qu'on lave, qu'on dessèche et qu'on pèse.

On évapore le reste de l'eau presque à sec, on filtre et on recueille le sulfate de chaux dont on prend le poids.

Ordinairement ces deux essais suffisent. On peut évaporer le reste de l'eau et peser le résidu.

On peut aussi évaporer lentement un ou deux litres d'eau dans une capsule de porcelaine, et, quand on approche de la fin, décanter le résidu dans une petite capsule de porcelaine tarée. On a soin de laver avec précaution la grande capsule, et de réunir les eaux de lavage dans la petite. On évapore ensuite à sec : l'augmentation du poids de la capsule fait connaître le résidu sec.

Souvent on dose approximativement dans ce résidu le carbonate et le sulfate de chaux par le moyen suivant. On le traite par un peu d'acide acétique et d'alcool : le carbonate est attaqué, et le sulfate reste inaltéré. Si on lave la capsule à l'alcool puis qu'on la sèche à 100°, le nouveau poids fait connaître par différence le carbonate enlevé, et, par suite, le sulfate.

41. **Purification des eaux.** — On enlèvera le carbonate de chaux d'une eau, soit en la faisant bouillir, soit en l'agitant avec quelques fragments de chaux vive qui précipiteront l'acide carbonique en excès à l'état de carbonate de chaux. On débarrassera une eau du sulfate soluble en y versant une solution de carbonate de soude tant qu'il se fait un précipité.

En général on purifiera une eau en y ajoutant de l'eau de baryte qui précipitera la presque totalité des matières étrangères.

Bien des moyens ont été proposés pour éviter les incrustations que le sulfate de chaux, notamment, produit dans les chaudières à vapeur; aucun n'a résolu la question d'une façon satisfaisante jusqu'à ce jour. On place dans les chaudières des débris de cuirs, des résidus d'extraits de bois de teintures, des râpures de diverses matières. La glycérine s'oppose très bien, paraît-il, au dépôt. Le sulfate de chaux se dissout très facilement dans l'hyposulfite de soude en donnant une liqueur sirupeuse; il est regrettable que ce procédé soit trop cher.

Les eaux douces, les eaux minérales, l'eau de mer, se prêtent facilement à la préparation de l'eau pure. Il suffit de les distiller. L'appareil ordinaire est en cuivre étamé à l'intérieur (*fig.* 39).

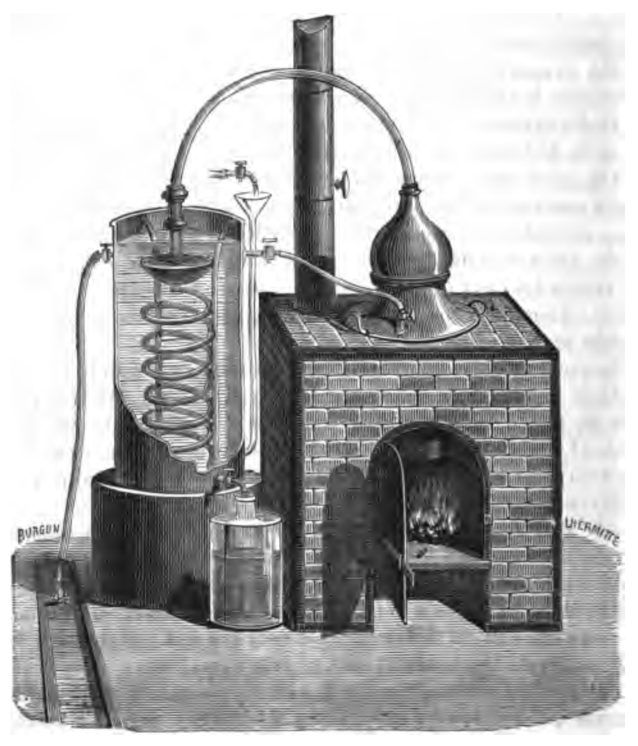


Fig. 39.

Il se compose d'une chaudière, nommée *cucurbite*, d'un dôme qui recouvre ce vase, d'un tube qui conduit les vapeurs dans un serpentin entouré d'un manchon plein d'eau froide. L'eau est recueillie à la partie inférieure du serpentin dans des flacons.

Il ne faut pas pousser la distillation jusqu'à la fin, car les eaux, l'eau de mer surtout, renferment du chlorure de magnésium qui se décompose à près de 100° et dégage de l'acide chlorhydrique.

A bord des navires on n'emporte plus d'eau douce. On distille l'eau de mer ou on recueille l'eau distillée provenant de la condensation des machines à vapeur.

L'appareil le plus usité sur mer est l'appareil Normandy qui est formé de disques superposés, communiquant par des tubes contournés et placés dans un bain de vapeur à une pression quelque peu supérieure à celle de l'air.

L'eau salée en parcourant ces tubes dégage de la vapeur qui se mêle à de l'air amené par un tube communiquant avec l'atmosphère, de sorte que l'eau se trouve purifiée et aérée à la fois. Jamais l'eau ne s'évapore assez dans cet appareil pour que le sel se dépose.

Lorsque l'eau douce que l'on a à sa disposition est trouble ou saumâtre on la filtre sur du sable, des éponges ou mieux sur du charbon, qui en vertu de sa porosité absorbe les matières colorées et infectes. Mais comme ces substances s'engorgent de vase, il faut les changer et les nettoyer souvent par un vif courant d'eau lancé dans l'appareil.

Emplois de l'eau. — Citer les emplois de l'eau dans l'économie domestique serait chose superflue. La médecine utilise la glace comme sédatif; la vapeur d'eau en bains; l'eau liquide pour l'extérieur en bains et en douches, à l'intérieur pour produire la transpiration, pour dissoudre les médicaments, etc.

42. **Eaux gazeuses ou acidules.** — Le gaz acide carbonique est l'élément prédominant de ces eaux, et c'est lui qui les rend gazeuses et leur donne une saveur aigrelette. Elles sont froides, car à chaud l'acide carbonique s'échappe de l'eau. Il faut les prendre au point où elles sourdent de terre parce qu'elles perdent l'acide carbonique par la simple exposition à l'air. Elles renferment en dissolution divers sels et surtout des carbonates.

L'eau de Soultzmatt (Haut-Rhin), dont on doit une bonne analyse à M. Béchamp, renferme, par litre, $4^{gr},037$ de matières

minérales parmi lesquelles on compte $1^{gr},946$ d'acide carbonique libre, $0^{gr},957$ de bicarbonate de soude, $0^{gr},431$ de bicarbonate de chaux, et $0^{gr},313$ de bicarbonate de magnésie.

L'eau naturelle de Seltz a une composition analogue, c'est-à-dire qu'elle n'est pas seulement gazeuse comme l'eau de Seltz artificielle si commune aujourd'hui.

Eaux alcalines. — Ces eaux contiennent, comme les précédentes, de l'acide carbonique et des bicarbonates, mais ce sont ces derniers qui prédominent. Les eaux de Vichy en sont le type.

Eaux de Vichy (source de l'Hôpital). T = 30°,8.

1000 grammes contiennent :

		Gr.
Acide carbonique libre		1,067
Bicarbonate de soude		5,029
—	potasse	0,440
—	chaux	0,570
—	magnésie	0,200
—	strontiane	0,005
—	protoxyde de fer	0,004
—	protoxyde de manganèse	traces.
Sulfate de soude		0,291
Phosphate de soude		0,046
Arséniate de soude		0,002
Chlorure de sodium		0,518
Silice		0,050
Acide borique		traces.
Matières organiques		traces.
		8,222

Les autres sources de Vichy renferment de 4 à 5,5 grammes de bicarbonate de soude par litre. La nouvelle source des Célestins contient 0,044 de carbonate de fer.

Ces eaux ont une réaction alcaline due au carbonate alcalin. Les eaux de Vals, de Cusset, de Saint-Nectaire, d'Ems, sont dans le même cas. Les eaux d'Ems renferment beaucoup de bicarbonate calcaire; aussi, lorsqu'elles ont été abandonnées quelque temps à l'air, se recouvrent-elles d'une croûte irisée de carbonate de chaux.

On a trouvé ces années dernières de la lithine dans un grand nombre d'eaux. Les eaux minérales d'Auvergne en contiennent

des proportions sensibles qui correspondent à 35 milligr. de chlorure de lithium dans les eaux de Royat.

J'en ai trouvé 35 à 40 milligrammes dans la source Perrière de la Bourboule.

Il est d'autres eaux alcalines qui doivent leur basicité non plus à du bicarbonate alcalin mais à du silicate de potasse. Ce sel provient des roches feldspathiques. (Les feldspaths sont des silicates doubles d'alumine, et de potasse, de soude, de lithine, etc.) Les agents atmosphériques désagrègent ces composés et il en résulte du silicate alcalin. Ces eaux rencontrent-elles du carbonate de chaux, il se forme du carbonate alcalin et du silicate de chaux.

Eau de Plombières (source Vauquelin).

1000 grammes contiennent :

Acide carbonique libre	0,0068
— silicique	0,0215
Silicate de soude	0,1286
Bicarbonate de soude	0,0228
— de potasse	0,0167
— de chaux	0,0277
Sulfate de soude	0,1356
Chlorure de sodium	0,0104
Fluorure de calcium	traces.
Arséniate de soude	traces.
Matières organiques	traces.

(MM. Lefort et Jutier.)

Donc 1000gr de cette eau ne renferment que 0gr,370 de résidu fixe. On pense que la vertu curative de ces eaux est due à l'arsenic que tous les analystes y ont rencontré (1).

Eaux arsénicales. — J'ai eu l'occasion d'analyser plusieurs fois les eaux de la Bourboule. Voici la composition de la principale source.

Source Perrière.

	Résidu salin par litre	5gr,030
	Ac. carbonique —	1gr,710
	Arsenic —	0gr,00687
soit :	acide arsénique —	0gr,0105

(1) Nous ferons connaître, en traitant de l'arsenic, la manière de constater la présence de ce corps dans les eaux.

Eaux ferrugineuses. — Ces eaux sont de trois sortes. De quelque espèce qu'elles soient, elles jaunissent à l'air, et se troublent à la longue en déposant de la rouille dans les bassins ou dans les rigoles; elles fournissent avec le prussiate rouge un précipité bleu (bleu de Prusse), lorsqu'elles ont été concentrées, puis légèrement acidulées. Elles ont une saveur d'encre.

Elles sont généralement froides, on ne connaît guère que l'eau de Luxeuil qui soit thermale: sa température est de 35°. Cette dernière eau et beaucoup d'autres eaux ferrugineuses contiennent du manganèse.

Les plus importantes contiennent le fer à l'état de *carbonate* FeO, CO^2, dissous dans un excès d'acide carbonique; cette composition les rattache aux précédentes. Elles doivent être préférées aux eaux des deux autres espèces parce que la saveur d'encre y est masquée par le goût aigrelet de l'acide carbonique, et que la digestion en est plus facile. Le dépôt qu'elles forment dans les bassins est arsenical.

L'eau d'Orezza (Corse), l'eau de Schwalbach (Nassau), l'eau de Spa (Belgique) appartiennent à cette catégorie. Le fer y est en petite proportion; l'eau de Spa ne contient que 4 à 7 centigrammes de ce sel. M. Poggiale en a trouvé $0^{gr},128$ dans l'eau d'Orezza, et M. Opperman $0^{gr},650$ dans l'eau de Soultzbach.

Ces eaux sont d'une conservation difficile parce que le carbonate n'y est retenu que par l'acide carbonique, et que ce dernier s'échappe au simple contact de l'air. Leur altération sera moins rapide si elles contiennent, outre le carbonate de fer, des bicarbonates alcalins parce que l'acide carbonique est retenu par l'alcali. L'eau de Soultzbach (Haut-Rhin) et la nouvelle source des Célestins à Vichy sont dans ce cas.

La deuxième classe d'eaux ferrugineuses renferme le fer à l'état de *sulfate*. Les eaux de Passy, d'Auteuil, de Cransac (Aveyron) sont les principales. Elles sont très ferrugineuses.

Eau d'Auteuil...	$0^{gr},220$	sulfate de protoxyde de fer.
Eau de Cransac.	$0^{gr},750$	— — —
	$0^{gr},507$	— — de manganèse.

On connaît peu de sources de cette espèce.

Eaux ferrugineuses à acides crénique et apocrénique. — L'humus, la tourbe, contiennent des acides bruns mal définis (ulmique, humique). Lorsque de l'eau rencontre du sesquioxyde de fer au milieu des terrains tourbeux, le sesquioxyde de fer est réduit à l'état de protoxyde de fer et il se forme, suivant Ber-

zélius, deux produits acides, résultant de l'oxydation de l'humus. Ce savant a donné à ces corps les noms d'acides *crénique et apocrénique*; d'après lui, ces eaux doivent leur efficacité au crénate et à l'apocrénate de protoxyde de fer.

Berzélius a extrait ces acides en traitant les dépôts de ces eaux par de la potasse. Le crénate et l'apocrénate de potasse sont décomposés par un acide étendu qui précipite l'acide organique. L'acide crénique est jaunâtre un peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il s'oxyde à l'air en donnant l'acide apocrénique qui est brun. Les eaux de Bussang (Vosges), de Forges (Seine-Inférieure), sont des eaux de cette espèce.

Eaux de Forges (source Cardinale).

1000 grammes contiennent :

Acide carbonique	0gr,225
Crénate alcalin	0, 0020
— de protoxyde de fer	0, 0980
— — manganèse	traces
Bicarbonate de magnésie	0gr,0761
Sulfate de chaux	0, 0400
— de soude	0, 0060
Chlorure de sodium	0, 0120
— de magnésium	0, 0030
Alumine	0, 0330
Matière organique....... non dosée.	
	0gr,2701

La plupart des eaux ferrugineuses cont ment de l'arsenic à l'état d'arséniate de fer en proportions xtrêmement faibles.

Eaux magnésiennes. — Elles con ennent le chlorure et surtout le sulfate de cette base.

Les eaux d'Epsom (Angleterre), de Pullna, et de Sedlitz (Bohême), doivent leurs propriétés purgatives au sulfate de magnésie.

Eau de Sedlitz.

1000 grammes contiennent : (Steiman).

Acide carbonique	0gr,450
Sulfate de magnésie	20, 810
— soude	5, 180
— potasse	0, 570
A reporter	27, 010

[illegible]	[illegible]
Sulfate de soude	[illegible]
Chlorure de magnésium	[illegible]
Carbonate de soude	[illegible]
— magnésie	[illegible]
— [illegible]	[illegible]
Silice, alumine, fer	[illegible]
	[illegible]

L'eau de [illegible] une [illegible] prononcée à [illegible] grammes environ de chlorure de magnésium et à 5 grammes de sulfate de magnésie par litre.

Eaux sulfatées. — Les plus célèbres sont les eaux de Carlsbad et Marienbad en Bohême. Le sulfate de soude, le carbonate de cette base et le chlorure de sodium y dominent.

La première a fourni à Berzelius :

par litre { [illegible] de principes fixes, contenant 2,58 de sulfate de soude sec. / acide carbonique libre [illegible].

La deuxième contient

par litre { [illegible] à 10 grammes de principes fixes, renfermant 4 à 5 gr. de sulfate de soude. / 2 à 3 grammes de gaz acide carbonique.

Ces grandes quantités d'acide carbonique libre dans les eaux sont loin d'être inactives. L'eau de Carlsbad est thermale ; sa température s'élève à 73°.

L'eau de Contrexeville, celle de Combrexet contiennent de $1^{gr},5$ à 2^{gr} de sulfate de chaux par litre.

Eaux chlorurées. — Le plus abondant des chlorures est le chlorure de sodium, il est accompagné par les chlorures de potassium, de magnésium et de calcium. Ces sels sont associés souvent à des proportions notables de carbonates alcalins : la source de Bourbon-l'Archambault (Allier) est dans ce cas.

D'autres fois, on y trouve des quantités plus ou moins considérables de sulfates alcalins ou calcaires. Les eaux de Bourbonne-les-Bains (Haute-Marne), de Balaruc (Hérault), de Kissingen (Bavière), sont dans ce cas. M. Grandeau a trouvé du rubidium et du cæsium dans la première de ces eaux.

Certaines de ces eaux, la dernière par exemple, sont fortement chargées d'acide carbonique.

Les eaux de Niederbronn (Bas-Rhin), de Hombourg, de Nauheim (Hesse) renferment aussi :

> la première $0^{gr},8$ de chlorure de calcium,
> la seconde plus de 1 pour 100 de ce sel,
> la troisième près de 3 pour 100.

Ces eaux sont fortement chargées de sels; on trouve 16 à 23 pour 1000 grammes dans les eaux de Hombourg, 10 à 11 dans les eaux de Kissingen, 27,5 dans les eaux de Salins.

Le chlorure de sodium est aussi le principe le plus abondant des eaux de Bade; elles contiennent un peu de fer, leur température varie de 45° à 66°.

Ces diverses eaux contiennent de petites quantités de bromures et d'iodures alcalins ou magnésiens.

L'eau de Sierk (Moselle) renferme 0,2 de bromure, l'eau de Montdorf (Luxembourg) renferme également du brome.

L'eau de mer doit être rangée dans cette classe. Elle présente une grande complexité.

1000 grammes renferment :

	Océan.	Méditerranée.
	gr.	gr.
Chlorure de sodium.......	25,10	27,22
— potassium....	0,50	0,70
— magnésium...	3,50	6,14
Iodures, bromures	traces.	traces.
Sulfate de magnésie......	5,78	7,02
— chaux.........	0,15	0,15
Carbonate de magnésie....	0,18	0,19
— chaux.......	0,02	0,01
— potasse......	0,23	0,21
	35,46	41,64

Eaux iodurées et bromurées. — Dans les eaux précédentes les iodures et les bromures sont en petite quantité, mais ces doses ne sont probablement pas insignifiantes. Le brome et l'iode jouent un rôle très important dans d'autres eaux en raison de la forte proportion de ces corps qui s'y rencontre.

L'eau de Kreuznach renferme sur 1000 grammes :

> 2,6 de bromure de magnésium,
> 8,7 de bromure de sodium.

L'eau de Nauheim contient 7^{gr} de bromure de magnésium.

L'eau de la mer Morte en renferme 3gr,30. Cette eau laisse par 1000 grammes 220 à 230 grammes de résidu solide dont 100 sont du chlorure de magnésium, le reste est surtout du chlorure de sodium.

L'eau de Saxon contient une forte quantité d'iodure de potassium. Il s'y trouve même de l'iode libre.

Eaux sulfureuses. — Elles doivent leur efficacité aux sulfures alcalins ou à l'acide sulfhydrique. Elles sont caractérisées par la teinte noire qu'elles communiquent à une solution d'un sel de plomb, ou à du papier imbibé d'un de ces sels, et ordinairement par l'odeur d'œufs pourris.

Les principales, celles des Pyrénées s'échappent des terrains primitifs. Elles sont chaudes sauf cependant celles de Labassère qui ne sourdent pas directement du terrain primitif. Citons : Barèges, Luchon, Cauterets, le Vernet, Amélie-les-Bains, les Eaux-Bonnes, etc. L'eau arrive sulfureuse de l'intérieur du sol. Les eaux recueillies au griffon sont incolores et transparentes, ou à peine verdâtres; il en est comme celles de Luchon qui louchissent à l'air et se troublent légèrement par suite d'une formation de soufre très divisé qui reste en suspension. Ce dépôt est dû à l'acide carbonique de l'air et surtout à la silice contenue dans l'eau, car ce corps ne se forme pas à l'air dans les sources qui, comme celles de Cauterets et de Barèges, ne renferment pas de silice. Celles-ci donnent à l'air du carbonate, de l'hyposulfite, du sulfate, et du polysulfure alcalin. Quelquefois cette action de la silice s'opère dans l'intérieur du sol. Il s'échappe de ces eaux du gaz azote pur ou ne contenant que des traces d'hydrogène sulfuré et de la vapeur d'eau qui est en proportion notable, quand la source est très chaude, comme au Vernet, et l'on respire ce mélange gazeux.

On a beaucoup discuté sur le principe actif des eaux des Pyrénées. Les travaux de M. Filhol ont démontré que c'était généralement le monosulfure de sodium, aussi ont-elles une réaction alcaline. Les eaux d'Ax (Ariège) et celles de Bagnères de Luchon contiennent surtout du sulfure de calcium. On s'explique alors l'extrême altérabilité de ces eaux, car le sulfure de calcium paraît être plus facilement décomposable que le sulfure de sodium.

L'acide sulfhydrique ne se trouve pas dans ces eaux à l'état de sulfhydrate de sulfure, car elles ne dégagent par l'ébullition que des traces d'hydrogène sulfuré dû à une certaine quantité de silice qui décompose le monosulfure. De plus elles

ne dégagent pas d'acide sulfhydrique en présence d'un sel neutre de manganèse, comme le ferait un sulfhydrate de sulfure.

L'acide sulfhydrique ne se trouve pas à l'état de liberté, car ces eaux se colorent en violet ou en bleu lorsqu'on y verse une solution de nitroprussiate de potasse; or, tandis qu'un liquide contenant un sulfure alcalin se colore de ces nuances lorsqu'on y verse du nitroprussiate, celui qui tient en dissolution de l'acide sulfhydrique libre reste sans altération apparente. C'est là un bon caractère pour distinguer les eaux sulfureuses où le soufre existe à l'état de sulfures, de celles qui renferment de l'acide sulfhydrique.

Quantité de sulfure alcalin renfermée dans 1 litre de l'eau de

	Gr.
Luchon	0,078
Labassère	0,045
Vernet	0,040
Barèges	0,040
Cauterets	0,029
Amélie-les-Bains	0,021
Eaux-Bonnes	0,021
Eaux-Chaudes	0,006

Ces eaux ne contiennent en dissolution que 20 à 40 centigrammes de matières solides; ce sont du carbonate, du silicate, du chlorure de sodium, de la silice et une matière organique azotée appelée *barégine*.

Les rigoles où coulent ces eaux se recouvrent rapidement d'un dépôt d'une matière gélatineuse grisâtre, onctueuse et colorée par du fer, qu'on appelle la *glairine*, qui paraît n'être qu'un produit d'altération de la barégine. M. Bouis a trouvé dans cette matière de fortes quantités de silice, et un peu d'iode. Ce même chimiste a trouvé de l'acide borique dans une eau des Pyrénées, l'eau d'Olette. Les eaux dont la température n'atteint pas 50° contiennent une conferve en filaments ténus, appelée *sulfuraire* par M. Fontan.

Il est probable que les eaux précédentes doivent leur sulfure à l'action des matières organiques sur le sulfate de soude dans les profondeurs du sol. Quelquefois cette réduction des sulfates, et notamment celle du sulfate de chaux, s'opère auprès de la surface du sol; témoin l'altération de l'eau de certaines sources qui coulent dans des marécages.

Beaucoup d'eaux minérales sulfureuses se forment ainsi dans

les terrains d'alluvion ; ces eaux diffèrent des précédentes en ce qu'elles sont beaucoup plus riches en matières solides dissoutes.

L'eau d'Aix-la-Chapelle est une eau contenant du sulfure de sodium, du chlorure de sodium et divers sels de soude, de chaux, de potasse. Elle laisse pour 1000 grammes 4 grammes environ de dépôt.

Il est enfin des eaux, s'échappant des terrains secondaires, dont le sulfure a été décomposé dans l'intérieur de la terre par l'acide carbonique ou par un autre acide en présence de l'eau.

$$MS + CO^2 + HO = MO,CO^2 + HS.$$

Ce sulfure est celui de calcium ou de sodium. Telles sont les eaux d'Enghien, près Paris, d'Uriage (Isère), d'Aix (Haute-Savoie).

Ces eaux renferment divers sels. Celle d'Aix n'en fournit pas un demi-gramme, tandis que celle d'Uriage en donne plus de 10 grammes.

Pour doser l'acide sulfhydrique dans une eau sulfureuse on a recours à l'action décomposante de l'iode sur l'acide sulfhydrique,

$$HS + I = HI + S, NaS + I = NaI + S.$$

et à la coloration bleue que l'iode libre donne à l'amidon, coloration que l'iode combiné à l'hydrogène ou à tout autre corps ne produit pas. C'est Dupasquier de Lyon qui a imaginé ce procédé perfectionné par divers expérimentateurs et notamment par M. Filhol.

On commence par faire une liqueur titrée d'iode; M. Filhol la prépare en dissolvant 10 grammes d'iode pur et 12,5 grammes d'iodure de potassium pur et fondu dans une quantité d'eau convenable pour faire un litre de liqueur.

On place dans un vase en verre à fond plat 250,500, ou même 1000 centimètres cubes de l'eau si elle est peu riche en sulfures. On y ajoute une petite quantité de solution récente d'amidon et on y verse, au moyen d'une burette graduée, la solution d'iode, jusqu'au moment où la liqueur prend une teinte bleue persistante.

Supposons qu'il ait fallu 20 centimètres cubes de liquide iodé: comme l'équivalent du soufre est 16 et que celui de l'iode est 127, il est clair qu'on aura la quantité de soufre contenue dans le volume d'eau sur lequel on a opéré par une simple propor-

tion quand on connaîtra la quantité d'iode qui est dans ces 20 centimètres cubes. Or,

1000^{cc} contiennent	10 grammes	
10	—	$0^{gr},1$
20	—	$0^{gr},2$

On posera alors

$$127 : 16 :: 0^{gr},2 : x.$$

$$\text{d'où } x = \frac{16 \times 0^{gr},2}{127}$$

Le titre obtenu est erroné lorsque l'eau renferme du carbonate ou du silicate alcalin; on évitera cette erreur en précipitant l'acide de ces sels par le chlorure de barium, et on fera l'essai même sans filtrer la liqueur.

Pour doser le soufre dans une eau on y verse du nitrate d'argent ammoniacal. Il se produit du sulfure d'argent qui est lavé et traité par l'acide nitrique concentré. Il en résulte du nitrate d'argent où on dose l'argent à l'état de chlorure d'argent (77). Du poids d'argent on déduit celui du soufre.

Il est de la plus grande importance d'essayer l'eau à la source même parce que l'action de l'air change les monosulfures en un mélange de polysulfure, d'hyposulfite et quelquefois de sulfite; or, ces sels attaquent la solution d'iode comme les monosulfures. Si l'on voulait transporter des eaux pour les analyser on les mettrait en bouteilles avec 1 à 2 gr. de nitrate d'argent. On recueille le précipité et on le traite par l'ammoniaque qui dissout tous les sels d'argent sauf le sulfure.

PEROXYDE D'HYDROGÈNE.

SYNONYME : Eau oxygénée.

Substance très facilement décomposable, singulière dans ses réactions.

43. Ce corps, découvert par Thenard en 1818, se produit dans un grand nombre de circonstances naturelles, lorsque l'eau est décomposée par la pile, lorsque le plomb, le zinc et divers métaux s'oxydent dans l'eau acidulée, lorsque de l'éther mêlé d'eau est abandonné à l'air, etc.

Pour le préparer on se sert d'ordinaire du procédé de Thenard qui consiste à traiter lentement de l'acide chlorhydrique

dilué et refroidi, par du bioxyde de barium en bouillie très fine :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2.$$

Il reste du chlorure de barium en dissolution qu'on ne peut enlever qu'à l'aide de traitements longs et délicats; mais, si l'on plonge le liquide dans un mélange réfrigérant, il se sépare une grande partie de l'eau et du chlorure de barium à l'état solide, et la liqueur décantée est formée de bioxyde d'hydrogène assez concentré et assez pur pour la plupart des expériences.

Il est préférable de traiter le bioxyde de barium par l'acide fluorhydrique étendu, parce que le fluorure de barium est insoluble. Il faut opérer dans une capsule de platine parce que l'acide fluorhydrique attaque le verre.

Le bioxyde d'hydrogène au maximum de concentration est une liqueur incolore, inodore, d'une densité égale à 1,5. S'il est pur, il se détruit lentement à la température ordinaire; les acides étendus lui donnent de la stabilité; vers 100° il se décompose brusquement en oxygène et en eau. Cette réaction montre que ce corps est fort peu stable et qu'il doit être oxydant. Lorsqu'on en verse quelques gouttes dans de l'eau de baryte, de strontiane ou de chaux, il se forme des précipités nacrés de bioxydes de barium, strontium et calcium. Il transforme le sulfure de plomb noir en sulfate de plomb blanc, ce qui a fait proposer de l'employer pour blanchir les tableaux dont les couleurs au blanc de plomb ont noirci sous l'influence des émanations sulfhydriques. S'il est concentré, il oxyde l'arsenic avec flamme.

L'eau oxygénée se décompose au contact de diverses substances sans que celles-ci absorbent l'oxygène dégagé. Dans ce cas sont le charbon, le platine, l'or, l'argent, le bioxyde de manganèse divisés; une pincée de ces matières ramène le bioxyde d'hydrogène à l'état d'eau.

L'acide chromique et les bichromates acidulés bleuissent au contact de l'eau oxygénée en donnant de l'acide perchromique. La teinte bleue de ce corps apparaîtra plus intense et se conservera si l'on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'éther qui dissout ce composé.

Le bioxyde d'hydrogène est susceptible de produire des phénomènes inverses des précédents, c'est-à-dire des réductions. Si on abandonne à elle-même la solution bleue d'acide perchromique en présence d'un excès d'eau oxygénée, la couleur

disparaît en donnant naissance à une substance verte, qui est le sesquioxyde de chrome Cr^2O^3, et à du gaz oxygène.

L'oxyde d'argent se détruit avec explosion en présence de l'eau oxygénée, et celle-ci perd également la moitié de son oxygène qui se dégage avec celui de l'oxyde d'argent.

Le permanganate de potasse se décolore en donnant du sulfate de protoxyde de manganèse et de l'oxygène ordinaire, lorsqu'on y ajoute un peu d'acide sulfurique et d'eau oxygénée.

Agité avec de l'ozone, il le décompose en se détruisant lui-même, et le produit est de l'oxygène ordinaire,

$$\text{Ozone} + HO^2 = HO + O^2.$$

On peut reconnaître des traces de bioxyde d'hydrogène au moyen de la réaction de l'acide chromique donnée plus haut.

AZOTE (1).

SYNONYME : Nitrogène.

Az ou $N = 14 = 2$ vol.

Densité rapportée à l'air, 0,971. Poids du litre, 1,257.

Densité rapportée à l'hydrogène ou poids atomique, 14.

Il s'unit à l'oxygène sec sous l'influence des étincelles électriques pour donner des vapeurs orangées dues au corps $Az\,O^4$.

44. État naturel. Préparation.— L'azote se dégage du sol de certaines localités; dans les eaux sulfureuses d'Olette, par exemple, il s'échappe avec une telle abondance que l'eau paraît en ébullition quoique la température ne soit que de 75 à 78 degrés (M. Bouis). Toutes les fois que de l'air se trouve confiné avec des matières oxydables, des sulfures, des matières organiques, l'oxygène est absorbé et l'azote est mis en liberté. Ce fait explique comment l'atmosphère de certaines mines ou des fosses d'aisance peut être asphyxiante, alors même qu'il ne s'y trouve aucun gaz délétère.

Lavoisier et Scheele ont extrait l'azote de l'air en 1777; c'est en général de l'atmosphère qu'on le retire (*fig.* 40).

On place un fragment de phosphore dans une coupelle en terre reposant sur un liège, et après avoir enflammé le phosphore on recouvre le flotteur d'une cloche. L'air se dilate d'abord, mais bientôt le volume diminue par suite de l'absorption de l'oxygène. La combustion ne tarde pas à s'arrêter et peu

(1) La nécessité de connaître l'air nous oblige à étudier ici l'azote qui fait partie de la troisième classe.

à peu les fumées épaisses d'acide phosphorique, qui obscurcissaient la cloche, se dissolvent dans l'eau.



Fig. 40.

Une partie de l'oxygène reste inattaquée ; pour l'enlever on abandonne des bâtons de phosphore dans le gaz tant qu'il se produit des fumées.

Tous les corps avides d'oxygène remplaceraient au besoin le phosphore. On fait souvent usage du cuivre (*fig.* 41). La réaction est :

$$Cu + O + Az = CuO + Az.$$

A, flacon plein d'air où l'on fait tomber lentement de l'eau qui arrive au fond par un long tube à entonnoir,

B, flacon à dessécher,

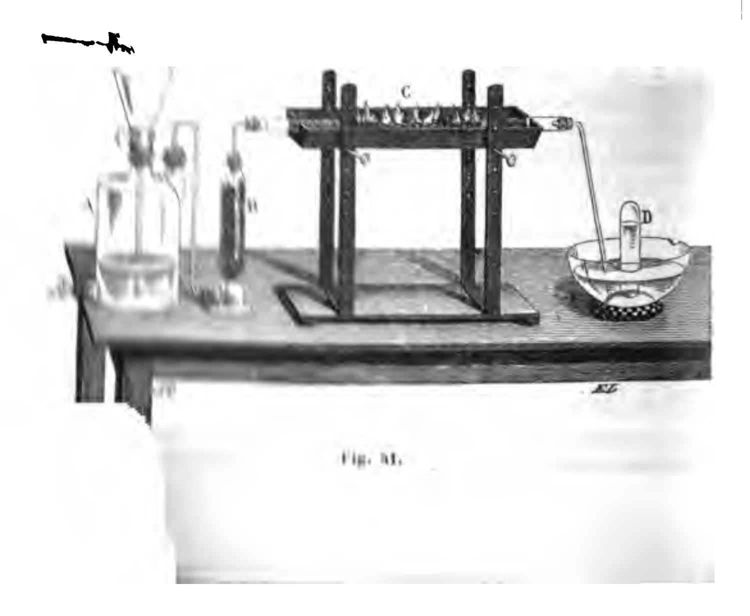


Fig. 41.

C, tube droit contenant du cuivre chauffé au rouge sombre, D, tube à gaz.

Propriétés. L'azote est un gaz incolore, inodore, sans saveur, très difficilement liquéfiable, dont la densité est 0,971. Sa densité rapportée à 1 d'hydrogène est 14; son poids atomique se confond avec son équivalent. Il n'entretient pas la vie, de là son nom; mais il n'est nullement dangereux, car l'air en renferme les 4/5 de son volume. Il éteint les corps en combustion; il ne trouble pas l'eau de chaux, ce qui le distingue de l'acide carbonique.

Il possède des affinités extrêmement faibles; cependant il se combine directement au carbone, au silicium et au bore, et même son union avec le bore s'accompagne d'une vive incandescence.

Il se combine également à l'oxygène : si l'on fait passer des étincelles électriques dans un mélange de ces deux gaz, il se produit des vapeurs orangées d'acide hypoazotique AzO^4 (*fig.* 42).

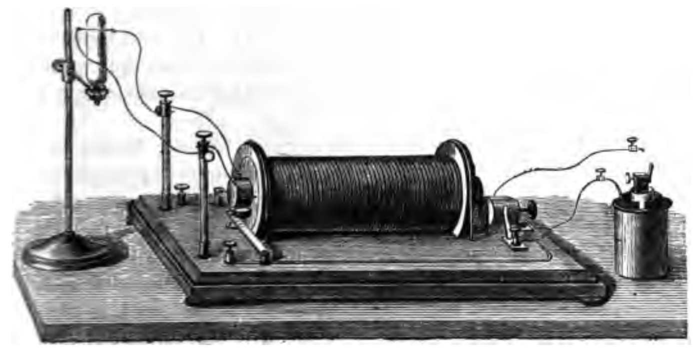


Fig. 42.

Quand on brûle du magnésium dans un flacon plein d'air on observe l'odeur et la coloration des vapeurs nitreuses. L'azote entre dans la composition de l'air, de l'acide nitrique, de l'ammoniaque. Il pénètre directement dans certaines espèces végétales, mais il n'est absorbé par d'autres qu'à l'état de nitrate ou de sels ammoniacaux.

L'azote pur et l'azote de l'air sont absorbés directement et à la température ordinaire sous l'influence des effluves électriques. Cette absorption a lieu : avec les composés peu com-

plexes, les hydrocarbures, tels que le formène, l'acétylène, la benzine, l'essence de térébenthine; avec les composés les plus complexes. L'action s'opère non seulement avec des effluves électriques produites au moyen de fortes tensions, mais encore sous l'influence de tensions électriques extrêmement faibles, comparables à celles qui se produisent dans l'atmosphère, M. Berthelot à qui l'on doit cette découverte a expérimenté notamment sur du papier humide : il se forme un composé amidé que la chaux sodée décompose en dégageant de l'ammoniaque. Avec quelques décigrammes de papier la dose d'azote est de un à plusieurs milligrammes, or la paille de froment renferme 3 à 4 millièmes d'azote. Les corps qui se forment sont de différentes sortes, les uns insolubles et peu colorés, les autres solubles et presque incolores. Ces expériences démontrent qu'il y a fixation d'azote sous la seule influence de l'électricité atmosphérique. L'action est extrêmement faible mais elle est incontestable; elle explique l'utilité des jachères, la fertilité indéfinie de certains sols, comme les hautes prairies d'Auvergne, qui ne reçoivent jamais d'engrais. Comme cette cause naturelle s'exerce d'une façon continue sur toute la surface de la terre, elle doit jouer un rôle très considérable, et ce rôle est aussi heureux que général, parce qu'il a pour résultat de fixer dans les végétaux l'azote nécessaire à leur développement.

Action de l'azote sur l'économie. — L'azote, faisant partie de l'atmosphère, pénètre avec l'oxygène dans l'appareil respiratoire. L'air exhalé renferme un peu plus d'azote que celui qui est inspiré; par conséquent les animaux cèdent à l'air un peu de l'azote qui entre dans leurs aliments. Cette quantité atteint tout au plus un centième du poids d'oxygène qu'ils consomment. On ne sait pas d'une façon certaine si ce gaz joue un rôle dans le sang, et l'on n'a pas étudié s'il éprouve des variations avec l'âge, les maladies. Il ne paraît pas inutile aux phénomènes respiratoires, car les animaux tenus longtemps à jeun prennent un peu d'azote à l'air inspiré dans leurs poumons. L'azote forme un peu plus du dixième des gaz contenus dans le sang, et il est plus soluble dans ce liquide que sa solubilité dans l'eau ne l'indique à priori.

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

C'est un mélange de divers gaz, d'oxygène et d'azote surtout.

C'est l'unité généralement adoptée pour la densité des gaz. — Poids du litre d'air, 1gr,293.

45. **Constitution de l'air.** — L'air est un des quatre éléments des anciens. Galilée démontra en 1640 que l'air est un corps pesant, en établissant que le poids d'un ballon vide d'air augmente lorsqu'on y comprime de l'air. Torricelli, son élève, mit hors de doute cette vérité capitale par l'invention du baromètre. En 1645, John Mayow annonça qu'il y a dans l'air une partie très subtile qui entretient la flamme, mais c'est Lavoisier qui a établi dans une expérience justement célèbre que l'air est un mélange d'oxygène et d'azote (*fig.* 43).

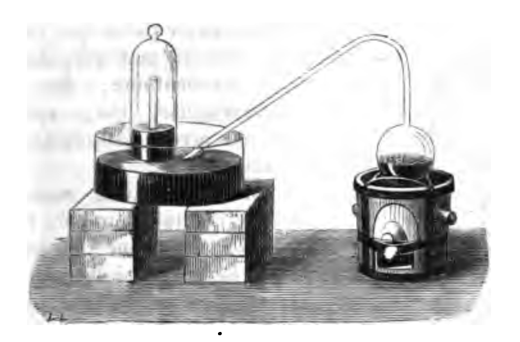


Fig. 43.

Il chauffa vers 350°, dans un ballon auquel était soudé un tube recourbé, du mercure, avec un volume d'air connu, tant que ce volume diminua, et que la pellicule rouge d'oxyde de mercure (*précipité per se*), qui se forme dans cette circonstance, augmenta. L'expérience dura douze j urs et douze nuits consécutives.

Il mesura le volume après l'expérience, ce qui était facile parce que la cloche était graduée ; il reconnut qu'il restait environ les 4/5 du volume primitif, que ce gaz était impropre à la vie et qu'il éteignait les corps en combustion : c'était l'azote.

Il filtra le mercure à travers un entonnoir terminé par une

pointe très effilée; tout le *précipité per se* resta sur l'entonnoir; il le chauffa vers 400° dans une petite cornue de façon à recueillir le gaz ; c'était l'oxygène antérieurement découvert par Priestley. Son volume, réuni au volume de l'azote, constitue le volume total de l'air employé, et le mélange de ces deux gaz possède toutes les propriétés de l'air atmosphérique.

La difficulté d'une analyse quantitative exacte par cette méthode réside en ce double fait que le mercure n'a pas une grande tendance à s'unir avec l'oxygène, et que l'oxyde de mercure se détruit à une température peu supérieure à celle où il se forme.

Nous avons aujourd'hui des moyens plus rapides et plus exacts.

1° *Le phosphore. a.* Si l'on place un long bâton de phosphore dans une éprouvette graduée (*fig.* 44) où l'on a mesuré un volume d'air, l'oxygène est absorbé au bout de quelques heures ; mais ce moyen n'est pas à recommander parce que la présence de diverses matières, de l'essence de térébenthine, des carbures d'hydrogène, etc., ralentit ou même arrête l'absorption de l'oxygène.



Fig. 44.

b. Après avoir mesuré l'air dans un tube gradué, on le fait passer dans une cloche courbe (*fig.* 45) et on y introduit un fragment de phosphore que l'on pousse avec une tige dans une petite cavité située vers le fond de ce tube. On chauffe lentement, jusqu'à ce que l'inflammation, qui prend naissance sur le phosphore, se soit propagée dans tout le gaz, puis on transvase le résidu dans le tube gradué : l'oxygène est représenté par la différence entre le volume primitif et le volume après l'expérience.

2° *L'acide pyrogallique.* On mesure le gaz dans un tube placé sur le mercure, on fait passer dans ce vase un ou deux centimètres cubes de solution de potasse, puis l'on agite. S'il y a une diminution dans le volume, c'est que l'air renfermait un gaz acide, de l'acide carbonique. On introduit dans l'éprouvette 1 ou 2 centimètres cubes d'une dissolution d'acide pyro-

gallique et l'on mesure le gaz après une ou deux minutes d'agitation. La perte indique la quantité d'oxygène qui était dans l'air.

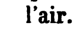




Fig. 45.

Cette absorption de l'oxygène par l'acide pyrogallique exige la présence de l'alcali. La liqueur prend une teinte brune très foncée. On trouve par l'un ou l'autre des deux procédés précédents que 100 volumes se réduisent à 79. Tous deux ont l'inconvénient de ne permettre aucune vérification de ce résultat.

3° L'*Eudiomètre*. La méthode eudiométrique jouit de cet avantage (*fig*. 46).

Plaçons 10^{cc} d'air dans un des eudiomètres précédemment décrits,

ajoutons-y 10^{cc} d'hydrogène,

Total, 20^{cc}.

Faisons passer une étincelle électrique dans le mélange gazeux. Tout l'oxygène de l'air disparaît, à l'état d'eau, en s'unissant à un volume d'hydrogène double du sien; $6^{cc},3$ disparaissent environ : donc ils contiennent

$\frac{1}{3}$ d'oxygène, soit $2^{cc},1$.

Pour vérifier ce résultat, ajoutons au résidu, qui est de $13^{cc},7$, 5^{cc} d'oxygène. On a dans l'appareil $18^{cc},7$ de gaz. Une étincelle fait disparaître $8^{cc},7$ d'oxygène et d'hydrogène à l'état d'eau. Il reste donc 10 de gaz; celui-ci se réduit à 7,9 quand on a enlevé par le phosphore ou par l'acide pyrogallique l'excès d'oxygène qui reste dans ce mélange.

Méthode pondérale de MM. Dumas et Boussingault. Les imperfections inhérentes aux procédés volumétriques faisaient désirer que la composition de l'air fût déterminée par une méthode pondérale à l'abri de toute objection. C'est ce qu'ont réalisé MM. Dumas et Boussingault.

L'appareil se compose de deux parties. La première a pour but de débarrasser l'air soumis à l'analyse des divers principes, et notamment de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau dont il renferme toujours des quantités appréciables. L'analyse proprement dite a lieu dans la seconde partie : du cuivre

chauffé au rouge est soumis à l'action de l'air purifié qui abandonne au cuivre son oxygène et donne l'azote pur pour résidu.

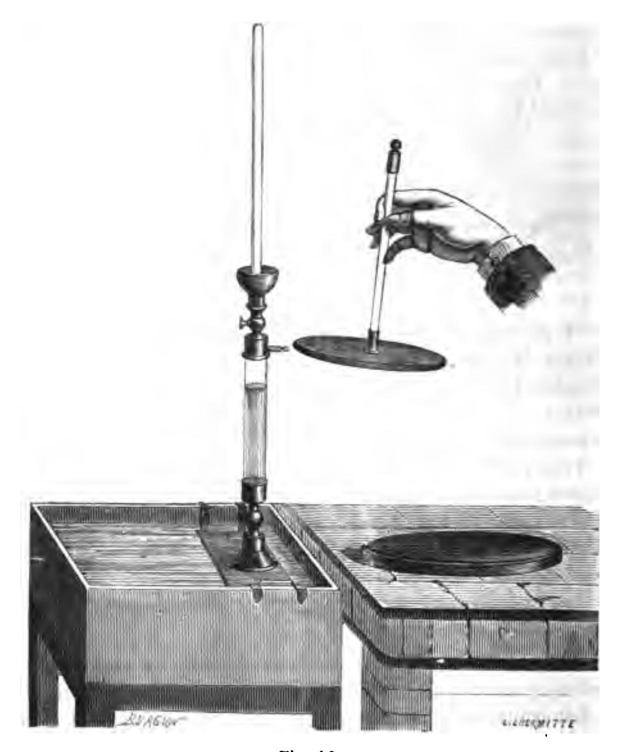


Fig. 46.

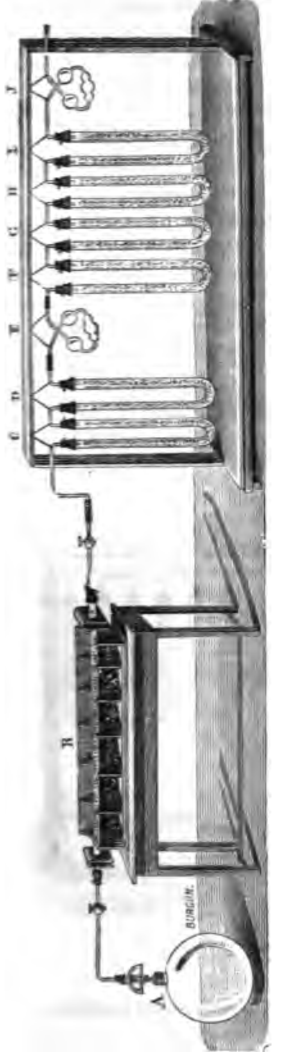
L'azote est recueilli dans un ballon, et pesé au lieu d'être mesuré (*fig.* 47).

A, ballon de 15 à 20 litres.

B, tube en verre vert entouré de toile métallique, rempli de cuivre et muni de deux robinets.

C, D, E, tubes destinés à retenir la vapeur d'eau. Les tubes en U contiennent de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. Le tube à boules renferme de l'acide sulfurique concentré.

F, G, H, I, J, tubes destinés à retenir l'acide carbonique. Les deux tubes en U, les plus rapprochés du ballon, renferment


Fig. 47.

de la potasse caustique en morceaux. Les deux autres tubes en U renferment de la pierre ponce humectée de potasse. Le tube de Liebig contient une solution concentrée de potasse.

Avant l'expérience, on fait le vide dans le ballon et dans le tube à cuivre, et on les pèse; soient P et p leur poids. On chauffe ensuite le cuivre, et on ouvre très faiblement les robinets. L'air extérieur se purifie dans les tubes, et abandonne son oxygène au cuivre.

Lorsque l'air cesse de les traverser, on enlève le feu et l'on ferme les robinets.

On pèse 1° le ballon, soit P' son poids; 2° le tube plein de cuivre oxydé et d'azote, soit p' son poids; 3° ce tube après y avoir fait le vide, soit p'' son poids.

Le poids de l'oxygène est égal à $(p'' - p)$; celui de l'azote est égal à $(P' - P) + (p' - p'')$. Le poids de l'air pur qui les a fournis est évidemment la somme de ces quantités.

Les expériences donnent pour composition centésimale à l'air,

Oxygène.	23
Azote....	77
	100

ce qui fait en volumes,

Oxygène.	20,81
Azote....	79,19
	100,00

car, d'après la formule P = vd, on a

$$23 = x \times 1{,}1056, \text{ d'où } x = 20.81$$
$$\text{et } 77 = y \times 0{,}971, \text{ d'où } y = 79{,}19.$$

La composition de l'air est sensiblement la même dans tous les points de la terre, et elle n'a pas varié depuis soixante ans ; nous verrons bientôt l'explication de cette invariabilité.

46. Autres substances contenues dans l'air. — L'atmosphère contient, outre l'oxygène et l'azote, de la vapeur d'eau, et du gaz acide carbonique. On y trouve aussi des proportions très faibles d'ozone, de vapeurs nitriques et nitreuses, d'ammoniaque, et de poussières minérales et organiques.

Vapeur d'eau et acide carbonique de l'air. — Un vase apporté d'une pièce froide dans une autre plus chaude se revêt d'une buée due à la condensation de la vapeur *d'eau* qui existe à l'état latent dans l'atmosphère.

De l'eau de chaux bien limpide se recouvre d'une croûte de carbonate de chaux par la fixation de *l'acide carbonique* de l'air sur la chaux.

M. Boussingault a fait de nombreux dosages de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique contenus dans l'air, au moyen de l'appareil suivant (*fig.* 48) :

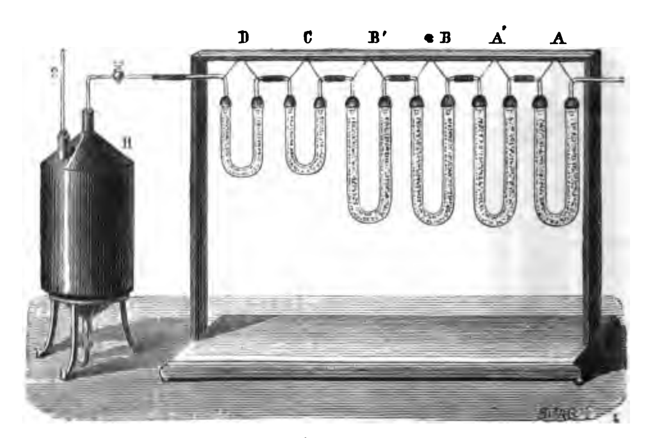


Fig. 48.

A, A', tubes pesés renfermant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, destinés à condenser l'eau.

B, B', tubes pesés contenant de la pierre ponce imbibée de potasse pour retenir l'acide carbonique.

C, tube pesé destiné à absorber la petite quantité d'eau que le

gaz, arrivant sec dans le tube B, aura enlevée à la solution de potasse.

D, tube renfermant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique pour retenir la vapeur d'eau qui peut refluer de l'aspirateur.

H, aspirateur en tôle galvanisée de 40 à 60 litres.

e, thermomètre.

On connaît le volume de l'aspirateur, la hauteur barométrique, la température. L'augmentation du poids des tubes A, A' fait connaître la quantité d'eau, celle du poids des tubes B, B', C représente le poids d'acide carbonique contenu dans le volume d'air sur lequel on a opéré.

Il y a dans l'air des quantités d'humidité sans cesse variables et dans des limites étendues.

La proportion d'acide carbonique est plus faible. Elle oscille en poids entre 4 et 6 parties sur dix mille. L'acide carbonique est en quantité plus forte à la ville qu'à la campagne, la nuit que le jour, par le temps sec que par le temps pluvieux.

L'acide carbonique est produit par les diverses combustions qui s'opèrent à la surface de la terre; par la respiration de l'homme et des animaux : un homme brûle 10 à 12 grammes de carbone par heure, ce qui fait pour la race humaine une absorption annuelle d'environ 160 milliards de mètres cubes d'oxygène et une production d'acide carbonique énorme; par la putréfaction des végétaux et des animaux; enfin par un dégagement incessant qui s'opère de l'intérieur du sol, soit par la bouche des volcans, soit par une foule de fissures.

Malgré ces sources abondantes, nombreuses, et permanentes d'acide carbonique, ce gaz n'augmente pas plus dans l'air que l'oxygène n'y diminue. Il faut donc en conclure qu'il y a des causes de destruction d'acide carbonique, et de production d'oxygène qui font équilibre aux précédentes.

La principale est due aux végétaux. Leurs parties vertes, sous l'influence du soleil, décomposent l'acide carbonique, en fixant son carbone et en rejetant l'oxygène dans l'air (335).

En outre, l'acide carbonique est soluble dans l'eau. La pluie dissout ce gaz en traversant l'air, et l'entraîne dans les ruisseaux, puis dans les fleuves, enfin dans la mer. Là, ce gaz s'unit à la chaux et il en résulte du carbonate de chaux qui s'accumule au fond des eaux : les pierres calcaires, les marbres en sont formés. Ce carbonate pénètre aussi dans une foule d'animaux pour en constituer l'enveloppe; tels sont les madrépores, les

polypiers. L'agglomération de leurs débris forme les brisants, les récifs, et des contrées entières : les îles de l'Océanie n'ont pas d'autre origine.

Grâce à ces actions inverses il existe à la surface du sol un équilibre qui assure la vie de tous les êtres et la propagation de leurs espèces à l'infini.

Ozone. Acides oxygénés de l'azote. Ammoniaque. — L'ozone s'y forme nécessairement puisque ce corps se produit lorsque l'oxygène est traversé par des décharges électriques. Ce gaz ne peut pas s'accumuler dans l'atmosphère parce qu'il attaque l'acide sulfhydrique, l'ammoniaque, les gaz combustibles, les poussières, et que ces corps existent dans l'air.

On a fait jouer un grand rôle à l'ozone atmosphérique. La grippe ne se déclare, a-t-on dit, que lorsque l'ozone s'accroît dans l'air, et d'après M. Bœckel l'ozone atmosphérique serait, parmi les causes externes dans nos climats, celle qui produit le plus d'affections pulmonaires.

On a dit également que le choléra débutait d'ordinaire lorsque l'ozone avait diminué dans l'air. Tout cela n'est pas prouvé, et même ne peut l'être dans l'état actuel de la science.

L'électricité atmosphérique détermine dans l'air la formation de l'acide azotique et des vapeurs nitreuses $Az\,O^4$ (44). La présence de ce dernier corps entoure de difficultés la recherche de l'ozone dans l'air parce qu'il bleuit aussi l'iodure de potassium amidonné.

Les composés nitriques ne s'accumulent pas dans l'air. L'ammoniaque, provenant de la décomposition des matières animales, les sature et donne de l'azotite et de l'azotate d'ammoniaque qui, entraînés par la pluie, pénètrent dans le sol en le fécondant, car ces sels sont les meilleurs aliments des végétaux.

On a vu, dans l'étude de l'azote, que ce corps libre, ou existant dans l'air, se fixe sur les matières organiques sous l'influence des effluves électriques. Il en est de même pour l'oxygène. Quelques décigrammes de dextrine humide ont fixé en huit heures 2,9 centièmes d'azote, et 7,0 d'oxygène sur 100 volumes d'air primitif.

Miasmes. — L'existence des miasmes, c'est-à-dire de matières organiques volatiles, au-dessus des marécages, a été rendue évidente par l'expérience suivante de M. Boussingault. Ayant suspendu au-dessus d'un marais deux vases en verre semblables, l'un plein d'eau chaude, l'autre d'eau froide, puis ayant évaporé l'un et l'autre liquide avec de l'acide sulfurique,

il obtint un résidu charbonneux dans le second vase, tandis qu'il ne s'en produisit aucun dans le premier.

L'atmosphère renferme, outre des principes organiques volatils, des poussières organiques et minérales qui y flottent en grand nombre, comme le montre un rayon de soleil pénétrant dans une chambre obscure. Ces poussières renferment toutes les matières ténues que les vents enlèvent à la surface du sol. Il s'y rencontre notamment du sel marin et un nombre immense de germes végétaux et animaux qui produisent les diverses fermentations, et notamment la putréfaction des organes des végétaux et des animaux après leur mort.

L'existence de ces germes soutenue contre de nombreux contradicteurs par Spallanzani, Schwann, Dumas, Milne Edwards, de Quatrefages, Claude Bernard, a été surtout établie par les expériences aussi variées que rigoureuses de M. Pasteur.

Nécessité d'une ventilation. — Puisque la combustion et la respiration enlèvent à l'air le principe du feu et de la vie, et introduisent à sa place un gaz irrespirable, l'acide carbonique, il faut se préoccuper, dans la construction des habitations et surtout des localités où beaucoup de personnes séjournent, de renouveler l'air, d'assurer une ventilation active.

On aura une idée de la perte d'oxygène et du développement de l'acide carbonique par les nombres suivants :

Nous avons dit qu'un homme brûle 12 grammes de carbone par heure ; il en résulte une absorption de 22 litres d'oxygène et une production de 22 litres d'acide carbonique. La combustion de 100 grammes de bougie absorbe 200 litres d'oxygène et jette dans l'air 140 litres d'acide carbonique et beaucoup de vapeur d'eau ; 1 bec de gaz, débitant 100 litres à l'heure, absorbe 160 litres d'oxygène et met à sa place 85 litres d'acide carbonique.

En outre, la respiration pulmonaire, la transpiration, émettent dans l'air des produits volatils analogues aux miasmes des marais. Ces substances dangereuses à respirer deviennent encore plus abondantes dans les hôpitaux par la suppuration des plaies; aussi lance-t-on dans les salles d'hôpitaux bien construites 50 à 60 mètres cubes d'air par lit et par heure. Ces indications suffisent pour montrer la nécessité d'une ventilation énergique. On trouvera des renseignements sur ce sujet dans un travail de M. F. Leblanc inséré dans les *Annales de chimie et de physique* (1).

(1) 3[e] série, tome V, page 223.

47. L'air est un mélange. — **L'air n'est pas une combinaison chimique d'azote et d'oxygène, mélangée de divers autres gaz. En effet, le rapport de**

79.19 azote
à 20.81 oxygène

ne présente pas la simplicité que l'on rencontre dans les combinaisons. Ces deux gaz s'unissent sans le moindre phénomène calorifique. Le pouvoir réfringent et toutes les autres propriétés physiques de l'air sont la moyenne de celles de l'oxygène et de l'azote; or cela ne peut être si l'air est une combinaison, et cela doit être si l'air est un mélange. La solubilité de l'air dans l'eau offre une démonstration simple de ce mélange de l'oxygène et de l'azote dans l'air.

Solubilité des gaz. — Les deux lois suivantes président à la dissolution des gaz dans les liquides.

1° La solubilité des gaz croît proportionnellement à la pression.

2° Dans un mélange gazeux chacun des gaz se dissout comme s'il était seul, avec la pression propre qu'il exerce dans le mélange.

Considérons l'air comme un mélange et appliquons ces lois. Un litre d'eau dissout 41^{cc} d'oxygène sous la pression de $76^{c.m}$; comme il n'y a dans l'air qu'un cinquième d'oxygène environ, il est clair qu'en exposant de l'air à l'action de l'eau, la quantité d'oxygène dissoute par un litre d'eau sera :

$$41^{cc} \times \frac{1}{5} = 8^{cc},2.$$

La quantité d'azote dissoute par un litre d'eau sera, pour la même raison,

$$20^{cc} \times \frac{4}{5} = 16^{cc}.$$

parce que un litre d'eau dissout 20^{cc} d'azote sous la pression de $76^{c.m.}$

Ces nombres rapportés à 100 donnent

33,7 d'oxygène
et 66,3 d'azote,
100,0

et par conséquent ces nombres doivent représenter la compo-

sition de l'air dissous dans l'eau : or c'est précisément ce que fournit l'expérience.

L'extraction de l'air de l'eau se fait en chauffant un ballon rempli d'eau auquel est adapté un tube également rempli d'eau (*fig.* 49).

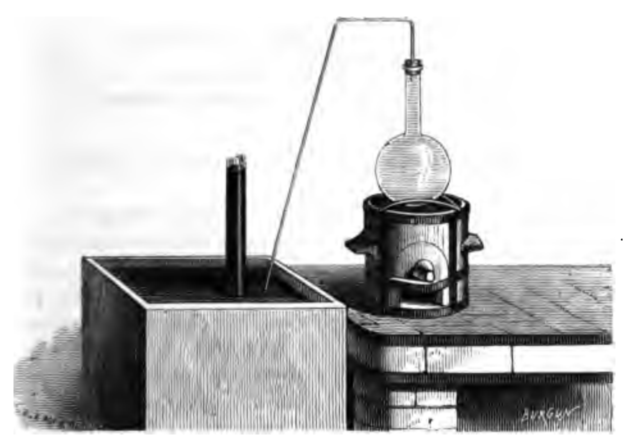


Fig. 49.

Voici comment M. Peligot conseille d'opérer. Sur l'extrémité libre de ce tube est engagé un tube en caoutchouc qui est introduit dans une éprouvette remplie de mercure, et assez long pour arriver en haut de ce vase.

Lorsqu'on chauffe, on voit peu à peu des bulles d'air se dégager de l'eau et cet air va se réunir dans la cloche avec une certaine quantité d'eau chassée par l'ébullition. Comme cette eau dissoudrait des gaz, on la force à retourner dans le ballon en faisant remonter le caoutchouc jusqu'au niveau de l'eau, et en arrêtant le feu quelques instants, ce qui détermine un vide qui fait refluer cette eau dans le ballon. En répétant cette manœuvre deux ou trois fois, l'eau qui distille est à une température telle qu'elle ne dissout pas sensiblement de gaz.

COMBINAISON DE L'HYDROGÈNE AVEC L'AZOTE.

On n'en connaît qu'une, appelée l'*ammoniaque.*

AMMONIAQUE.

SYNONYME : Alcali, alcali volatil.

Découvert par Priestley, analysé par Berthollet.

Az $H^3 = 17$. Cet équivalent représente 4 volumes.
Densité rapportée à l'air, 0,596. Poids du litre, $0^{gr},764$.
Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 17.
Formule moléculaire, Az H^3.
Se liquéfie à — 40°, se solidifie à — 75°.
Propriétés caractéristiques. — Corps volatil, odorant, très basique.

48. **État naturel. Préparation.** — L'ammoniaque se rencontre dans l'air, dans l'eau et dans une foule de substances.

1° L'azote et l'hydrogène, soumis à de nombreuses étincelles électriques, s'unissent en très minimes proportions. La proportion est plus forte avec les effluves; elle s'élève à 3 centièmes environ du mélange.

2° L'azote et l'hydrogène ne se combinent pas dans les circonstances ordinaires, mais leur union a lieu lorsqu'ils prennent naissance dans une même liqueur. Ainsi quand du fer se rouille dans l'air humide, l'hydrogène de l'eau, et l'azote de l'air dissous dans l'eau se combinent, car on trouve de l'ammoniaque dans la rouille.

Du fer, du zinc etc., traités par de l'acide azotique étendu d'eau, donnent également de l'ammoniaque.

3° Lorsque les matières organiques azotées, qui entrent dans la composition des végétaux et des animaux, sont soustraites à l'influence de la vie, elles se putréfient; leur azote se change en ammoniaque. Cette ammoniaque est le principe le plus important des fumiers.

4° Ces mêmes matières, soumises à l'action de la chaleur dans des vases fermés, produisent également de l'ammoniaque. Ainsi, la distillation de la houille fournit la majeure partie de l'ammoniaque consommée dans l'industrie. On recueille le gaz dans de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, et l'on obtient une solution de chlorhydrate d'ammoniaque AzH^4Cl ou de sulfate d'ammoniaque AzH^4SO^4; les liqueurs évaporées fournissent ces sels, à l'état cristallisé. Ils peuvent servir l'un et l'autre à préparer l'ammoniaque (*fig.* 50). A cet effet on mélange dans un ballon des poids égaux de chaux vive

et du sel ammonical, puis on finit de remplir ce ballon avec de petits fragments de chaux pour retenir l'eau qui, sans cette précaution, se dégagerait avec l'ammoniaque :

$$AzH^4Cl + 2CaO = AzH^3 + HO + Ca^2OCl.$$

En employant ainsi un excès de chaux on obtient de l'oxychlorure de calcium.

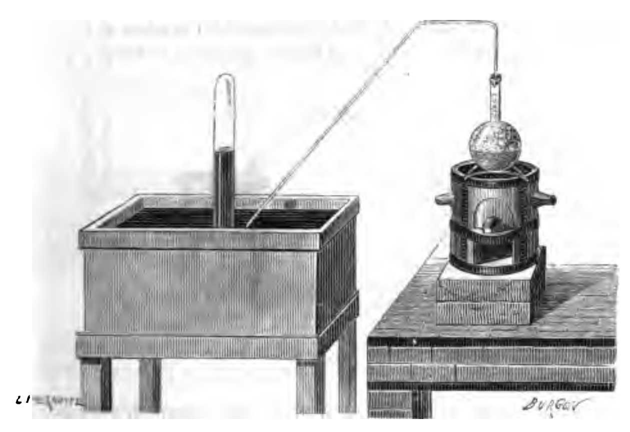


Fig. 50.

L'action a lieu déjà à la température ordinaire ; on la reconnait en plaçant un papier de tournesol rouge au-dessus d'un verre contenant le mélange : il bleuit aussitôt. En chauffant légèrement tout le gaz se dégage. On le recueille sur le mercure.

On fait plus souvent usage de la solution d'ammoniaque que du gaz lui-même.

Propriétés. — C'est un gaz incolore, doué d'une odeur très vive qui provoque le larmoiement, et d'une saveur brûlante. Sa double densité rapportée à 1 d'hydrogène est 17, ce qui signifie que 17 de ce gaz occupent un volume double de 1 d'hydrogène (36).

Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; l'eau en prend plus de 1000 fois son volume à 0°. Si on soulève dans l'eau une cloche pleine de gaz ammoniac recueilli sur le mercure, l'eau s'élance avec une rapidité telle dans la cloche que souvent elle est brisée. C'est cependant une dissolution plutôt qu'une combinaison, car ce liquide, placé dans le vide ou chauffé, dégage

tout le gaz qu'il renferme. Il se liquéfie à — 40° sous la pression ordinaire ou à — 10° sous une pression de 6 atmosphères. Cette liquéfaction s'exécute facilement au moyen d'un procédé, dû à Faraday, et qui s'applique à tous les gaz liquéfiables. L'appareil se nomme le tube Faraday.

Les chlorures et notamment le chlorure d'argent ont la propriété d'absorber de grandes quantités de gaz ammoniac. On place du chlorure d'argent bien sec dans le fond d'un tube bouché, et on le sature de gaz ammoniac en tenant le tube très froid; on recourbe ce tube à la lampe, puis on le ferme (*fig.* 51).



Fig. 51.

Pour obtenir l'ammoniaque liquide on chauffe légèrement la branche où est le chlorure, et on refroidit l'autre. Il se condense dans celle-ci un liquide incolore, limpide, se solidifiant à — 75°.

M. Carré a basé sur cette méthode un procédé économique pour la liquéfaction de l'ammoniaque, où le chlorure d'argent est remplacé par la solution d'ammoniaque dans l'eau (Voir *Traités de physique*). L'ammoniaque liquéfiée par ce procédé sert à préparer de la glace à bon marché.

La chaleur, des étincelles électriques nombreuses, ramènent l'ammoniaque à ses éléments. Le volume gazeux double dans cette circonstance.

49. **Oxygène sur ammoniaque.** — Une bougie allumée s'éteint dans le gaz ammoniac; mais si l'on met le feu à un mélange de 4 volumes de ce gaz et de 3 volumes d'oxygène, il y a une vive détonation avec production d'azote, d'eau, et d'un peu d'acide azotique.

L'action de l'oxygène est singulièrement facilitée par la présence des corps poreux. Dirige-t-on un mélange d'oxygène ou d'air dans une solution d'ammoniaque, puis fait-on passer le mélange d'air et de gaz ammoniac sur de la mousse de platine

légèrement chauffée, il se dégage des fumées acides qui sont formées d'acide azotique (*fig.* 52).

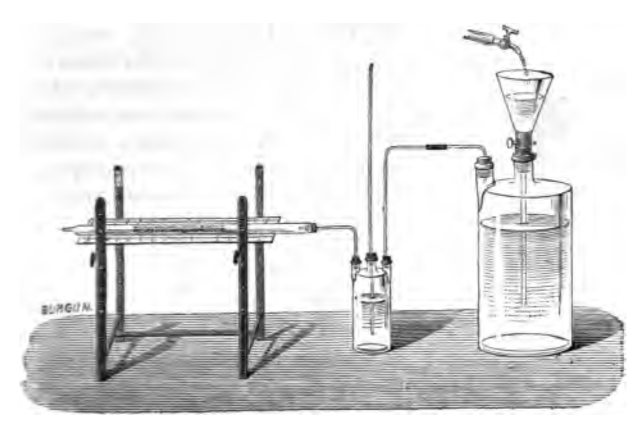


Fig. 52.

Le même effet est produit par un jet d'oxygène saturé d'ammoniaque arrivant sur une spirale en platine légèrement chauffée au début.

Chlore, iode sur ammoniaque. — Le chlore, traité par de l'ammoniaque en excès, dégage de l'azote :

$$4AzH^3 + 3Cl = 3(AzH^4Cl) + Az.$$

On peut ainsi préparer instantanément quelques centimètres cubes d'azote.

C'est néanmoins une expérience dangereuse, car, si l'on emploie un excès de chlore, il se fait du chlorure d'azote, $AzCl^3$, liquide très détonant, dans lequel trois équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque sont remplacés par trois équivalents de chlore.

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad Az\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

L'action de l'iode sur l'ammoniaque est analogue ; seulement la substitution n'est qu'à moitié opérée, car le corps obtenu a pour formule.

$$Az^2\left\{\begin{matrix}H^2\\HI\\I^2\end{matrix}\right.$$

C'est une poudre noire très détonante qui fait explosion par le simple frottement d'une barbe de plume (iodure d'azote).



Fig. 53.

Potassium et métaux sur ammoniaque. — Le potassium, chauffé dans une cloche courbe avec du gaz ammoniac, se change en un liquide verdâtre qui se solidifie ensuite en une masse olive ; ce corps est encore un produit de substitution de l'ammoniaque, appelé l'*amidure de potassium* (*fig.* 53) :

$$Az\begin{cases}H\\H\\K\end{cases}$$

Il se dégage de l'hydrogène. L'action de la chaleur prolongée sur ce corps fournit de l'azoture de potassium AzK^3 qui est lui-même détruit par une chaleur plus forte.

Le fer, le cuivre, placés dans un tube de porcelaine, et chauffés au rouge dans un courant d'ammoniaque, en facilitent singulièrement la décomposition par la chaleur. Ces métaux deviennent cassants; on suppose qu'il s'est formé d'abord des azotures que la chaleur a détruits ensuite. Despretz a vu en effet du fer peu chauffé augmenter de poids dans cette expérience par la fixation d'une certaine quantité d'azote.

L'ammoniaque est une base forte qui donne des sels, isomorphes avec ceux de potasse, précipitables par les mêmes réactifs, et qui, comme elle, précipite les oxydes métalliques. Ainsi, quand on verse de l'ammoniaque ou de la potasse dans un sel de plomb on a la même réaction : c'est-à-dire la précipitation de l'oxyde de plomb uni aux éléments de l'eau, et la formation du sel d'ammoniaque ou de potasse complémentaire.

Dans la nomenclature dualistique

le chlorure de potassium KCl,
et le chlorhydrate d'ammoniaque AzH^3HCl

ont des formules sans analogies.

Il en est de même du sulfate, et des autres sels ammoniacaux à acides oxygénés, car le sulfate de potasse est un sel anhydre qui a pour formule

$$KOSO^3,$$

tandis que le sulfate d'ammoniaque est un sel hydraté,

$$AzH^3HOSO^3.$$

On connaît, il est vrai, un composé dont la formule est $AzH^3 SO^3$, mais ce corps n'a ni les propriétés des sulfates, ni celles des sels ammoniacaux.

On ferait disparaître ces anomalies en admettant avec Ampère, dans ces sels, l'existence du corps composé AzH^4, jouant le rôle du métal dans les sels de potasse et de soude. Cette sorte de métal composé a reçu le nom d'*ammonium*.

Le chlorhydrate d'ammoniaque devient alors le chlorure d'ammonium,

$$(AzH^4)Cl,$$

composé correspondant au chlorure de potassium,

$$(K)Cl.$$

Le sulfate d'ammoniaque est le sulfate d'ammonium, correspondant au sulfate de potassium.

On s'explique alors pourquoi tous les sels ammoniacaux, dont l'acide est oxygéné, renferment un équivalent d'eau et comment les sels ammoniacaux peuvent être isomorphes avec les sels de potasse : leur constitution est analogue.

On n'a pas isolé l'ammonium, il est vrai, mais une expérience curieuse semble établir que ce corps peut être enlevé de ses sels et allié au mercure. Si l'on fait tomber quelques fragments de sodium dans du mercure légèrement chauffé, ces deux métaux s'allient, et si l'on verse du chlorhydrate d'ammoniaque dissous sur cet amalgame, on voit la masse se gonfler considérablement, et prendre un aspect butyreux. La réaction qui a pris naissance paraît être la suivante :

$$NaHg + AzH^4Cl = NaCl + HgAzH^4.$$

Le chlore s'est emparé du sodium, et les autres éléments se sont réunis ; mais leur union est faible, car cette matière brillante et butyreuse, dégage incessamment de l'hydrogène, et bientôt elle est changée en mercure et en ammoniaque, de sorte qu'en résumé l'ammonium n'a pas été isolé.

On n'a pas obtenu davantage l'oxyde d'ammonium AzH^4O, mais nous verrons en chimie organique que l'on a réussi à isoler une foule d'oxydes, comme l'oxyde de tétréthyl-ammonium, $Az(C^4H^5)^4O$, qui sont évidemment des dérivés du type de l'oxyde d'ammonium.

Il est donc rationnel d'admettre dans les sels ammoniacaux l'existence d'un corps composé jouant le rôle d'un métal : on appelle ces sortes de corps des *radicaux composés*.

Caractères de l'ammoniaque. — Pour reconnaître la présence de l'ammoniaque on chauffe un peu de la matière dans le fond d'un tube bouché avec de la soude ou une autre base fixe : il se dégage une vapeur alcaline qu'on reconnaît, à l'ouverture du tube, avec du papier rouge de tournesol, ou une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique.

Nessler a donné une réaction qui permet de déceler des traces d'ammoniaque. On verse de l'iodure de potassium dans une solution de sublimé corrosif jusqu'à ce que le précipité rouge disparaisse, puis on y ajoute une solution de potasse. La liqueur reste incolore s'il n'y a pas d'ammoniaque dans ces réactifs, mais si l'on y ajoute de l'ammoniaque ou un de ces sels on obtient un précipité rouge-feu d'iodure de tétramercurammonium.

50. **Composition de l'ammoniaque.** — Pour déterminer la composition de l'ammoniaque, on soumet ce gaz à l'action des étincelles électriques jusqu'à ce que son volume ait doublé, puis on fait réagir l'oxygène sur ce mélange (*fig.* 54).

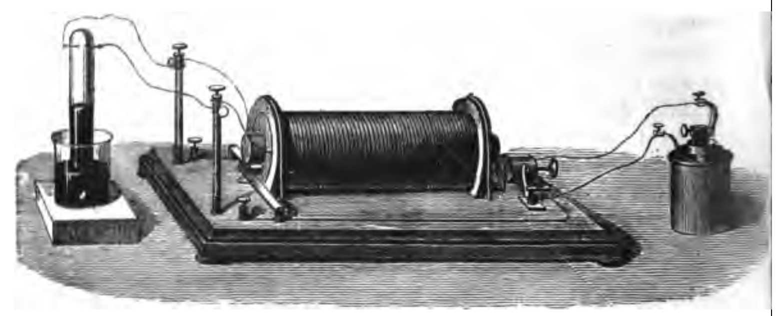


Fig. 54.

Supposons que l'on ait agi sur 5^cc^ d'ammoniaque, on se trouve avoir,

	10^cc^ d'azote et d'hydrogène
on y ajoute	5^cc^ d'oxygène
	15^cc^

On fait passer dans ce mélange une étincelle électrique qui combine l'hydrogène à l'oxygène ajouté.

Le volume se réduit à 3^cc^,75, donc il a disparu 11^cc^,25 d'hydrogène et d'oxygène à l'état d'eau.

Ces $11^{cc},45$ contiennent $\frac{3}{5}$ d'hydrogène, soit $7^{cc},50$. Il est clair alors que ces $7^{cc},50$ sont unis à $2^{cc},50$ d'azote pour former les

$10^{cc},00$.

On vérifie ce fait en agitant les $3^{cc},75$ de gaz qui restent avec de l'acide pyrogallique et de la potasse; le volume se réduit en effet à $2^{cc},50$.

Nous conclurons de ces deux déterminations que :

1 volume d'azote se combine à
3 volumes d'hydrogène pour donner
2 volumes d'ammoniaque;

de même que :

1 volume d'oxygène s'unit à
2 volumes d'hydrogène pour fournir
2 volumes de vapeur d'eau.

Ici la condensation est de moitié. Celle de l'eau n'était que d'un tiers.

Comme l'équivalent de l'azote représente 2 volumes, rapportons la composition de ce corps à 2 volumes d'azote, il vient :

2 vol. d'azote + 6 vol. d'hydrogène = 4 vol. d'ammoniaque,

et par conséquent la formule de l'ammoniaque est $Az\,H^3$, et cette formule représente 4 volumes.

L'équivalent de ce corps est égal à 17,

$$\begin{array}{rl} \text{car } Az = & 14 \\ \text{et } H^3 = & 3 \\ \hline & 17 \end{array}$$

La capacité de saturation de cette base vérifie cet équivalent, car nous verrons que c'est 17 de ce corps qui sature l'équivalent de l'acide chlorhydrique et des acides en général (1).

(1) Nous savons que le poids moléculaire d'un corps est le poids de 2 volumes de ce corps comparé au poids d'un volume d'hydrogène pris pour unité (36).

Puisque 1 vol. d'Az s'unit à
3 vol. d'H pour former
2 vol. d'ammoniaque, nous en conclurons que

la formule moléculaire de ce composé est

AzH^3.

Le poids de cette molécule est 17, comme son équivalent.

Il en est de même du poids atomique et de l'équivalent de l'azote qui sont représentés par le nombre 14.

Gerhardt a fait de l'ammoniaque un type dans lequel rentrent le phosphure, l'arséniure d'hydrogène, et beaucoup de composés organiques appelés ammoniaques composées. Tous ces corps peuvent être envisagés comme de l'ammoniaque dans laquelle une partie ou la totalité de l'hydrogène sont remplacés par des éléments ou des corps composés jouant le rôle de corps simples (*radicaux*). (236)

51. **Ammoniaque du commerce.** — On n'emploie dans la pharmacie et dans l'industrie que la solution d'ammoniaque; c'est celle-ci qu'on connaît généralement sous le nom d'*ammoniaque liquide*. On l'obtient au moyen de l'appareil de Woulf. Au lieu de se servir d'un ballon en verre, on place le mélange de chaux et de sel ammoniac dans une cornue en grès ou dans une bouteille ou une cornue en fonte, et on adapte à ce vase des flacons en verre ou des bonbonnes en grès suivant la quantité sur laquelle on opère. Le premier de ces récepteurs contient une petite quantité d'eau, les autres sont remplis à moitié; les tubes qui amènent le gaz se rendent au fond du liquide.

On place dans le vase des poids égaux de chaux éteinte, sèche, et de chlorhydrate d'ammoniaque en poudre; on remplace avec avantage ce sel par le sulfate d'ammoniaque qui possède une valeur moindre.

Comme cette dissolution s'opère avec un dégagement de chaleur considérable, on placera chacun des vases dans de l'eau froide, qu'on renouvellera, ou bien on les rafraîchira par un courant d'eau fraîche.

Si l'eau employée à la dissolution est de l'eau distillée, la solution produite, sursaturée par l'acide nitrique, ne précipitera ni par l'azotate de baryte, ni par l'azotate d'argent, et par conséquent elle ne contiendra ni acide sulfurique ni acide chlorhydrique.

Voici une table dressée d'après Davy, qui indique à peu de chose près combien il y a de gaz ammoniac dans une solution d'une densité donnée, et quel est le degré aréométrique correspondant.

Densité de la solution à + 10.	Gaz ammoniac pour 100.	Degré à l'aréomètre de Baumé.
0,9692	9,50	15,8
0,9619	9,60	16,0
0,9597	10,17	16,2
0,9573	10,82	16,5

Densité de la solution à + 10.	Gaz ammoniac pour 100.	Degré à l'aréomètre de Baumé.
0,9545	11,56	17,0
0,9513	12,40	17,5
0,9476	13,46	18,0
0,9435	15,88	19,4
0,9385	17,52	20,4
0,9326	19,54	21,6
0,9255	20,26	22,0
0,9166	22,07	23,0
0,9054	25,37	25,0
0,9000	26,00	26,0
0,8875	29,25	28,2
0,8750	32,50	30,6

Ce tableau permet de déterminer le poids de gaz ammoniac qui est contenu dans un volume donné d'ammoniaque liquide. Soit 10 litres d'ammoniaque marquant 22°.

On multiplie ce volume par la densité correspondante, 0,9255 :

$$10 \times 0{,}9255 = 9^{kil.},255.$$

Ces 10 litres pèsent donc $9^{kil.},255$.

Puisque 100 d'ammoniaque ayant cette densité renferment 20,26 de gaz ammoniac, il suffit de poser la proportion :

$$100 : 20{,}26 :: 9{,}255 : x$$
$$\text{d'où } x = 1^{kil.},875.$$

L'ammoniaque liquide est incolore, d'une odeur pénétrante semblable à celle du gaz, d'une saveur caustique; elle bleuit énergiquement le tournesol rouge, verdit le sirop de violettes, brunit le curcuma. Cette solution portée à l'ébullition ou même abandonnée à l'air perd tout le gaz qu'elle contenait (160).

52. **Action de l'ammoniaque sur l'économie. Ses emplois.** — L'ammoniaque appliquée sur la peau détermine une cuisson vive accompagnée de rubéfaction; si l'action est prolongée, il en résulte une vésication. On l'emploie avec succès pour cautériser la piqûre des cousins, des abeilles. Le baume Opodeldoch lui doit ses propriétés excitantes; la pommade de Gondret et l'eau de Luce, leur faculté vésicante. Elle entre dans la composition de l'eau sédative.

A petite dose elle provoque la sueur et excite les fonctions des muqueuses et des reins.

Sa vapeur, respirée en petites quantités pendant quelque

temps, active la guérison du rhume de cerveau. A haute dose elle détermine une inflammation rapide et violente du système respiratoire.

On l'emploie quelquefois en potion contre l'ivresse, pour saturer l'acide carbonique qui s'est développé en grand excès. Les vétérinaires en font usage pour arrêter les météorisations produites chez les bestiaux qui ont mangé une trop grande quantité de fourrage vert.

L'ammoniaque est employée fréquemment dans les laboratoires comme réactif; elle est utilisée dans les arts, et notamment dans la teinture.

53. **Action toxique de l'ammoniaque, recherche de ce corps.** — L'ammoniaque entre pour une part dans les effets fâcheux des émanations paludéennes et dans les asphyxies qu'occasionne la vidange des fosses d'aisance; 1/50 de ce gaz dans l'air fait périr un oiseau. M. Louis Orfila, ayant placé un chien dans une boîte renfermant 9 parties d'air et 1 partie de gaz ammoniac, a vu cet animal en proie au bout de cinq minutes à des convulsions tétaniques. On a retiré l'animal après 15 minutes; il était couché comme s'il était mort, la sensibilité était presque éteinte, et il mourut quelques heures après.

L'ammoniaque fait partie des poisons irritants.

Les empoisonnements par l'ammoniaque liquide sont rares; cependant on cite plusieurs suicides réalisés au moyen de cet agent : 30 grammes d'ammoniaque liquide du commerce ont amené la mort au bout de 19 jours; 250 grammes d'eau sédative ont eu le même résultat après 8 jours.

Les symptômes sont la brûlure de la langue et du palais, d'affreux déchirements d'estomac, la perte de la voix, une violente oppression, des selles involontaires, une soif ardente, une inflammation très forte, la cautérisation des muqueuses avec hémorrhagie, enfin une vive excitation du système nerveux.

A l'autopsie, on remarque une rougeur très forte des membranes muqueuses du tube digestif. Enfin le sang est fluide et incoagulable.

Le traitement consiste en boissons acidulées et mucilagineuses, l'eau tiède vinaigrée, par exemple, et en calmants.

La recherche de l'ammoniaque est illusoire si elle n'est pas immédiate, parce que ce corps s'évapore sans laisser de traces, et qu'il est produit dans la putréfaction des matières animales.

Mais si l'autopsie est immédiate, la recherche est des plus simples. Les matières des vomissements ou le tube digestif coupé en petits fragments sont introduits rapidement avec de l'eau dans une grande cornue de façon à en faire une bouillie liquide.

On adapte à la cornue une allonge et un récipient bien refroidi contenant quelques centimètres cubes d'eau, et on distille lentement dans un bain d'eau salée. Le liquide recueilli dans le récipient exhale l'odeur de l'ammoniaque; il est fortement alcalin, et il répand des fumées au contact d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique si la solution est assez concentrée. Dans le cas où elle serait trop étendue, on saturerait la liqueur distillée avec de l'acide sulfurique, on évaporerait à sec au bain-marie, et on distillerait le résidu avec de la potasse en solution concentrée dans une petite cornue munie d'un récipient bien refroidi contenant quelques gouttes d'eau. La solution distillée présente les caractères donnés plus haut; de plus, elle noircit le calomel, elle donne avec quelques gouttes de sulfate de cuivre dissous une belle coloration bleue; enfin, et surtout, elle fournit avec une solution de chlorure de platine un précipité cristallin jaune clair (160).

53 *bis*. **Hydroxylamine.** — Ce corps, découvert par M. Lossen, se forme dans diverses circonstances : 1° en faisant passer un courant de bioxyde d'azote dans de l'étain mouillé d'acide chlorhydrique :

$$2AzO^2 + 3H^2 = 2AzH^3O^2;$$

2° Par l'action de l'acide azotique étendu sur de l'étain;

3° En réduisant l'éther nitrique par un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique.

Ce composé se trouve à l'état de sel et il se détruit par l'action des alcalis, à moins de décomposer une solution très étendue du sulfate par de l'eau de baryte non en excès. L'hydroxylamine est un agent réducteur très énergique.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE L'AZOTE.

54. L'azote forme avec l'oxygène cinq composés qui nous ont servi d'exemple lorsque nous avons établi la loi des proportions multiples.

14 est l'équivalent de l'azote, parce que c'est le poids d'azote qui s'unit à 8 d'oxygène pour former le protoxyde, et qui entre

dans l'équivalent de l'acide azotique et de l'acide azoteux. Rapportons la composition de ces cinq oxydes à 14 d'azote, nous aurons :

14 d'azote et		8 d'oxygène	forment	le protoxyde,
14	—	2 × 8	—	le bioxyde,
14	—	3 × 8	—	l'acide azoteux,
14	—	4 × 8	—	l'acide hypoazotique,
14	—	5 × 8	—	l'acide azotique.

Si l'on cherche pareillement le volume d'azote qui se combine à 1 volume d'oxygène, équivalent de ce corps, dans le protoxyde, on trouve que c'est 2 volumes. Nous en conclurons que l'équivalent de l'azote est 2 volumes, et si nous rapportons la composition de ces cinq oxydes à 2 vol. d'azote, nous trouvons que,

Azote.		Oxygène.		
2 vol.	s'unissent à	1 vol.	pour former	2 vol. de protoxyde d'azote,
2 vol.	—	2 vol.	—	4 vol. de bioxyde d'azote,
2 vol.	—	3 vol.	—	vol. inconnu d'acide azoteux,
2 vol.	—	4 vol.	—	4 vol. d'acide hypoazotique,
2 vol.	—	5 vol.	—	vol. inconnu d'acide azotique.

Les deux règles de Gay-Lussac sont vérifiées par la composition du protoxyde, du bioxyde d'azote et de l'acide hypoazotique (20).

L'azote et l'oxygène se combinent en absorbant de la chaleur, car la destruction des composés oxygénés de l'azote s'accompagne d'un dégagement de chaleur, qui est accompagné de lumière dans le cas de l'acide azotique anhydre.

Comme l'azote et l'oxygène s'unissent sous l'influence de l'étincelle électrique (44) (59), il semble que l'électricité développe une énergie complémentaire indispensable pour déterminer la combinaison de ces gaz.

54 *bis*. 14 est le poids atomique de l'azote parce que c'est ce poids d'azote qui occupe le même volume que 1 d'hydrogène (36).

44 est le poids de la molécule de protoxyde d'azote parce que ce poids de protoxyde occupe un volume double de 1 d'hydrogène. Or comme ces deux volumes sont formés de

2 volumes d'azote pesant	28
et de 1 volume d'oxygène pesant	16
	44

La formule moléculaire de ce corps est $Az^2 \Theta$.

Pareillement, le poids moléculaire du bioxyde d'azote est 30, et sa formule $Az\,\Theta$ parce que ce corps est formé de 1 volume Az et de 1 volume O réunis en 2 volumes.

La formule moléculaire de l'acide azoteux est $Az^2\Theta^3$
— — hypoazotique est $Az^2\Theta^4$
— — azotique est $Az^2\Theta^5$.

PROTOXYDE D'AZOTE.

SYNONYMES : Gaz hilarant, gaz du paradis.

Découvert en 1772 par Priestley.

$AzO = 22$. Cet équivalent représente 2 vol.
Densité rapportée à l'air, 1,527.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 44.
Formule moléculaire, $Az^2\Theta$ (54 bis).
Liquéfiable à — 88°, solidifiable au-dessous de — 100°.
Propriétés saillantes. — Comburant énergique, anesthésique.

55. **Préparation.** — On l'obtient en décomposant *lentement* et, par conséquent, à une température peu élevée (*fig.* 55), l'azotate d'ammoniaque dans une cornue en verre munie d'un tube de dégagement :

$$AzH^4OAzO^5 = 2AzO + 4HO.$$
$$Az(AzH^4)O^6 = 2AzO + 2H^2O^2$$

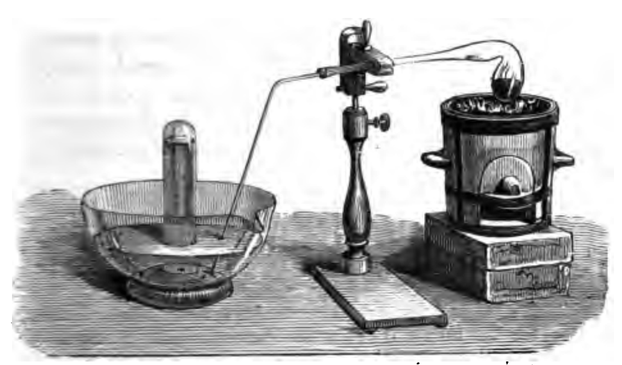


Fig. 55.

Comme il ne se produit que de l'eau et du protoxyde d'azote, il ne reste absolument rien dans la cornue si l'on poursuit l'opération tant qu'il reste du sel fondu.

Propriétés. — Ce gaz est incolore, dépourvu d'odeur, et doué d'une saveur sucrée. Sir H. Davy, ayant respiré du protoxyde d'azote, s'endormit et éprouva des rêves agréables. Ces expériences se répétèrent avec frénésie en Angleterre, et même en France : de là les noms de gaz hilarant, de gaz du paradis, sous lesquels on le désigna. Des accidents firent renoncer à ces expériences.

Ces accidents peuvent tenir à des impuretés : — du chlore provenant d'azotate d'ammoniaque contenant du chlorhydrate ; — de l'acide hypoazotique dû à une décomposition brusque de l'azotate ; — à l'absence de l'air si l'action du gaz est prolongée. En effet, on emploie le protoxyde d'azote comme anesthésique dans des opérations dentaires, et on a observé des accidents avec du gaz pur si l'opération était un peu prolongée.

Cela tient, a montré M. Bert, à ce qu'on ne peut arriver à l'anesthésie qu'à la condition de faire respirer au patient du protoxyde non mélangé d'air, et il en résulte alors que l'asphyxie marche de pair avec l'anesthésie. M. Bert, opérant sur des animaux, est arrivé à obtenir l'anesthésie, sans crainte d'asphyxie, en administrant des mélanges d'air et de protoxyde d'azote sous des pressions supérieures à un atmosphère, de façon que le protoxyde exerce dans le mélange la pression d'un atmosphère, soit, par exemple, un mélange de cinq sixièmes de protoxyde d'azote et de un sixième d'oxygène sous une augmentation de pression d'un cinquième d'atmosphère.

Dès le retour à l'air libre, l'animal recouvre la sensibilité, la volonté, l'intelligence. Ce retour à l'état normal, si différent de ce qu'on observe avec le chloroforme, tient à ce que ce gaz, au lieu de contracter des combinaisons dans l'organisme, est simplement dissous dans le sang, et s'échappe aussitôt. L'opérateur est toujours maître de la situation.

Il est assez soluble dans l'alcool, et l'eau en dissout son propre volume à 5°. Faraday a montré qu'il se liquéfie à la température de 0° sous une pression de 30 atm. C'est un liquide très mobile et limpide. Projeté dans une capsule rouge, il entre en caléfaction, et comme il s'évapore avec une certaine rapidité, si on place la boule d'un tube thermométrique dans ce liquide, le mercure s'y gèle, de sorte que l'on a le curieux phénomène du mercure solidifié dans un vase incandescent. Lorsque l'on verse du protoxyde d'azote dans un tube bouché, puis qu'on y ajoute du mercure, ce métal tombe au fond, mais il s'y congèle. Supposons ensuite qu'on jette un charbon incandes-

cent dans ce tube, le protoxyde d'azote se décompose aussitôt, et son oxygène brûle le charbon avec un vif éclat.

Le gaz est remarquable aussi par son pouvoir comburant, ce qui s'explique, car il renferme plus du tiers de son poids d'oxygène. Ainsi une bougie, du charbon, du phosphore à peine allumés s'y embrasent avec une énergie qui rappelle la combustion de ces corps dans l'oxygène. Cependant il faut une certaine température pour que la séparation de l'oxygène et de l'azote ait lieu, et l'on remarque que si le soufre, fortement embrasé, continue à brûler dans ce gaz, il s'éteint au contraire, quand on n'a fait que l'allumer faiblement.

Lorsque l'on met le feu à un mélange de protoxyde d'azote et d'hydrogène, ou qu'on y fait passer une étincelle électrique, il y a formation d'eau et d'azote avec une vive explosion.



Fig. 56.

On profite de cette propriété pour déterminer la composition de ce gaz. On opère dans l'eudiomètre exactement comme pour l'air.

On y arrive plus simplement en chauffant dans une cloche courbe un volume connu de ce gaz avec un fragment de sulfure de barium (*fig.* 56).

Il reste un volume d'azote égal à celui du protoxyde employé. Si l'on retranche

de la densité du protoxyde..................	1,527
la densité de l'azote........................	0,971
On obtient le nombre............	0,556,

qui représente la demi-densité de l'oxygène. Donc 1 volume d'oxygène s'unit à 2 volumes d'azote pour former 2 volumes de ce gaz.

Le bioxyde d'azote fournit un moyen très simple de distinguer le protoxyde d'azote et l'oxygène. Quelques bulles de bioxyde colorent en rouge l'oxygène et laissent le protoxyde d'azote tout à fait incolore.

BIOXYDE D'AZOTE.

Découvert par Hales, en 1772.

$AzO^2 = 30$. Cet équivalent = 4 volumes.
Densité rapportée à l'air, 1,039.
Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 30.
Formule moléculaire, AzΘ (54 *bis*).
Difficilement liquéfiable.
Propriété caractéristique. — Extrêmement avide d'oxygène.

56. **Préparation.** — On traite, dans l'appareil qui sert à préparer l'hydrogène, des copeaux de cuivre par de l'eau que 'on acidule peu à peu par l'acide azotique (*fig.* 57).

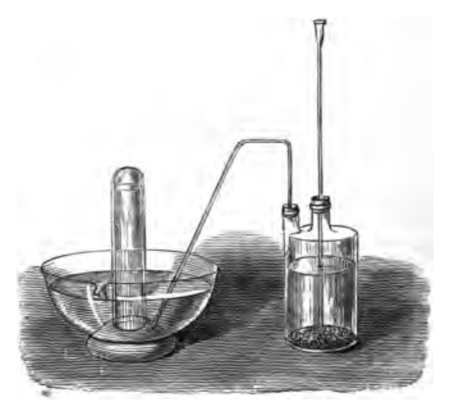


Fig. 57.

Dans le commencement on voit beaucoup de bulles de bioxyde d'azote s'élever hors du liquide, et cependant aucun gaz ne sort par le tube de dégagement. Cela tient à ce que le bioxyde d'azote s'unit à l'oxygène de l'atmosphère du flacon, pour former de l'acide hypoazotique qui s'absorbe dans l'eau acide; il se fait même un vide partiel dans l'appareil. Mais bientôt tout l'oxygène de l'air étant absorbé, la pression se déclare, et le gaz se dégage.

Il se forme, en outre, de l'azotate de cuivre, dont la présence se manifeste par la teinte bleue verdâtre du liquide,

$$4(AzO^5HO) + 3Cu = 3(CuO,AzO^5) + 4HO + AzO^2,$$
$$4(AzHO^6) + 3Cu = 3(AzCuO^6) + 2H^2O^2 + AzO^2.$$

Propriétés. — C'est un gaz incolore, très peu soluble dans l'eau.

A peine a-t-il le contact de l'oxygène ou de l'air qu'il absorbe la moitié de son volume d'oxygène, en donnant des vapeurs orangées du gaz AzO^4 :

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

C'est sa propriété caractéristique.

Elle s'oppose à ce que l'on puisse jamais connaître l'odeur et la saveur de ce gaz.

Cette expérience prouve aussi que ce gaz a plus d'affinité pour l'oxygène que le protoxyde d'azote, et l'on comprend qu'il retienne l'oxygène plus énergiquement que le protoxyde. C'est ce qui a lieu : en effet le bioxyde d'azote résiste bien mieux que le protoxyde à l'action décomposante de la chaleur, et il faut que les corps soient très combustibles ou que leur température soit très élevée pour que le bioxyde d'azote se détruise et les oxyde. Ainsi, le soufre s'éteint dans ce corps, le charbon n'y brûle que s'il a été fortement embrasé, et une bougie ayant encore des points en ignition s'y éteint.

Le phosphore allumé continue à brûler dans ce corps, et il en est de même de plusieurs composés combustibles, du sulfure de carbone, par exemple. Si l'on agite quelques gouttes de ce composé avec du bioxyde d'azote, et qu'on en approche un corps enflammé, le mélange prend feu et brûle avec une flamme bleue très éclairante et très apte à produire des réactions chimiques.

On le reconnaît, et on le sépare des autres gaz en l'agitant avec du sulfate de protoxyde de fer dissous : il s'absorbe en prenant une teinte brune foncée. On détermine sa composition comme celle du protoxyde d'azote.

ACIDE AZOTEUX.

AzO^3.

57. Ce corps, d'une préparation difficile, d'une conservation impossible à l'état de liberté, prend naissance lorsque l'on verse de l'acide hypoazotique sur une petite quantité d'eau bien froide (58),

$$2(AzO^4) = AzO^3 + AzO^5.$$

L'acide azoteux forme un liquide bleu au-dessous d'une

couche incolore d'acide azotique. Ce liquide bleu distille en se décomposant à une température inférieure à 0°.

On l'obtient plus pur en dirigeant de l'oxygène et un excès de bioxyde d'azote dans un tube refroidi.

Les azotites sont plus stables. L'azotite de potasse s'obtient en calcinant au rouge sombre l'azotate de potasse tant qu'il se dégage des bulles d'oxygène à cette température. Si l'on chauffait plus fort, l'azotite se décomposerait à son tour, et le résidu serait de la potasse. L'azotite de potasse traité par de l'azotate d'argent donne de l'azotite d'argent insoluble.

Si on ajoute un acide, fût-il très faible, à un azotite et qu'on plonge dans cette liqueur un papier imbibé d'iodure de potassium et d'amidon, celui-ci bleuit. Cette réaction est très sensible.

ACIDE HYPOAZOTIQUE.

SYNONYMES : vapeur nitreuse, hypoazotide.

$AzO^4 = 46$. Cet équivalent représente 4 vol. vers 70°.
Densité rapportée à l'air = 1,70.
Formule moléculaire, $Az^2\Theta^4$ (1).
Bout à + 22°, se solidifie à — 9°.

58. **Préparation. Propriétés.** — Pour le préparer, on chauffe lentement au rouge sombre de l'azotate de plomb *parfaitement* desséché :

$$AzPbO^6 = PbO + O + AzO^4.$$

On fait passer le mélange d'oxygène et d'acide hypoazotique dans un tube en U refroidi par de la glace et du sel. La vapeur nitreuse s'y condense, et l'oxygène le traverse et s'en échappe (*fig.* 58).

C'est un liquide mobile, jaunâtre s'il est bien anhydre, bleuâtre s'il renferme de l'eau. Ce liquide doit être conservé dans des vases fermés, parce qu'il s'évapore très rapidement, et parce qu'il est décomposé instantanément par l'eau.

(1) D'après MM. Wanklyn et Playfair, la vapeur de ce corps est deux fois plus condensée vers le point d'ébullition (22°) que vers 70°. Ils considèrent alors la condensation vers 22° comme la condensation normale, et ils supposent que la vapeur se dissocie à une température plus élevée en doublant de volume. En admettant cette interprétation, 2 atomes d'azote sont unis dans cette vapeur à 4 atomes d'oxygène, et ces atomes se condensent en occupant le même volume que la molécule (2 atomes) d'hydrogène; par conséquent la formule moléculaire de ce corps serait $Az^2\Theta^4$, et le poids de sa molécule serait 92.

Quand il y a peu d'eau on a :

$$2AzO^4 + HO = AzHO^6 + AzO^3.$$

Si l'eau est en excès, l'acide azoteux est détruit et changé en bioxyde d'azote,

$$3AzO^4 + 2HO = 2(AzHO^6) + AzO^2.$$

Les bases se comportent comme l'eau dans le premier cas.

$$2KO + 2AzO^4 = AzKO^6 + AzKO^4.$$

Nous conclurons de cette dernière action que l'acide hypoazotique n'est pas un acide proprement dit, puisqu'il ne sature



Fig. 58.

pas les acides : de là le nom d'hypoazotide, sous lequel on le désigne souvent. Lorsqu'on traite ce corps par du brome à une basse température, il se forme le composé AzO^4Br.

Ce corps traité par l'eau donne l'acide azotique hydraté :

$$AzO^4Br + H^2O^2 = AzHO^6 + HBr.$$

L'acide hypoazotique est le produit dans lequel se résolvent les autres composés oxygénés de l'azote lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

L'analyse de la vapeur nitreuse montre qu'elle est formée de 2 volumes d'azote et de 4 volumes d'oxygène condensés en 4 volumes.

ACIDE AZOTIQUE.

SYNONYMES : acide nitrique, eau forte.

$AzO^5,HO = 63$. Bout à 86°, se solidifie vers — 55°. Densité, 1,52.

Acide officinal. — AzO^5 4HO. Bout à 123°. Densité, 1,42, contient 40 °/₀ d'eau.

Propriété caractéristique. — Acide très oxydant.

59. **État naturel. Théorie de la nitrification.** — Il existe dans l'air de l'acide nitrique, ou des composés nitreux en petite quantité.

Le nitrate de potasse se rencontre en efflorescences dans les pays chauds, et des bancs considérables de nitrate de soude sont exploités au Pérou et au Chili.

Comment est produit cet acide azotique? Par différentes causes.

1° L'azote et l'oxygène, les éléments de l'air se combinent lentement et en petite quantité sous l'influence des étincelles électriques. C'est Cavendish qui le premier a fait cette expérience, et il a constaté que si l'on absorbe l'acide produit, au fur et à mesure de sa formation, en faisant plonger le tube dans une solution alcaline, tout l'azote peut être changé en nitrate.

La combinaison est plus rapide si l'on ajoute à l'azote et à l'oxygène un volume double du mélange tonnant d'oxygène et d'hydrogène, et elle est complète s'il y a 14 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'azote.

2° MM. Bence-Jones et Schonbœin ont constaté que la combustion dans l'air du charbon, du gaz, des corps gras, donne naissance à de petites quantités d'acide nitrique. Toute oxydation dans l'air en présence de l'eau fournit des composés nitriques.

3° La vaporisation rapide de l'eau dans un vase métallique détermine la production d'une minime production d'acide nitrique.

4° L'action de l'oxygène sur l'ammoniaque, en présence du platine spongieux, détermine le changement de ce corps en acide nitrique. C'est un phénomène de cet ordre qui détermine la production abondante des nitrates dans les pays chauds, au pied des édifices, et dans les étables, parce que les déjections animales fournissent des quantités notables d'ammoniaque. Le corps poreux est la pierre elle-même, et son efficacité s'accroît de ce qu'elle renferme de la chaux, c'est-à-dire une base qui sature l'acide au fur et à mesure de sa formation.

Préparation. — On introduit dans une cornue en verre des poids égaux d'azotate de potasse et d'acide sulfurique, en ayant soin de verser l'acide sulfurique à l'aide d'un tube à entonnoir afin qu'il n'en reste pas dans le col de la cornue. On introduit le col du vase dans la panse d'un grand ballon, et on chauffe légèrement après avoir entouré le récipient d'un linge plongeant dans l'eau maintenue froide (*fig.* 59).

Il se dégage, au début, de l'acide nitrique coloré par des vapeurs nitreuses, qui sont dues à ce que l'acide nitrique est en partie désoxygéné par le grand excès d'acide sulfurique qui est dans l'appareil à ce moment.

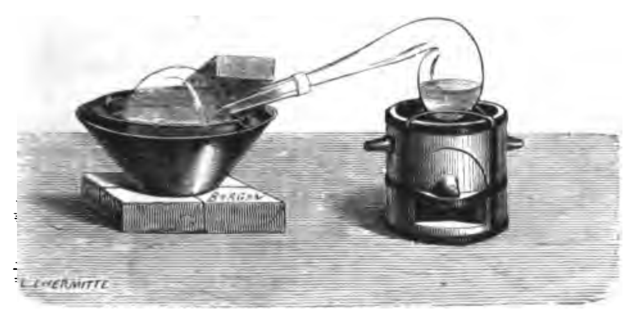


Fig. 59.

On est averti de la fin de l'opération par la réapparition des vapeurs rutilantes, dues à ce que l'on est obligé de chauffer plus fort pour décomposer les dernières portions du nitrate.

Voici la réaction :

$$KOAzO^5 + 2SO^3HO = KOHO2SO^3 + AzO^5HO.$$
$$AzKO^6 + S^2H^2O^8 = S^2(KH)O^8 + AzHO^6.$$

$AzKO^6$, pesant 101 et $S^2H^2O^8$ pesant 98, on prend poids égaux environ des deux corps.

Il vaut mieux substituer l'azotate de soude à l'azotate de potasse parce qu'il ne faudra employer, pour obtenir le même poids 54 d'acide azotique, que 85 de ce sel. L'action est tout à fait semblable.

Dans les arts on remplace la cornue en verre par des cylindres en fonte dont le fond postérieur, mobile (*fig.* 60), permet de charger et de décharger à volonté les matières, ou bien par des chaudières en fonte se chargeant par un couvercle supérieur. Ces appareils se ferment avec du lut. On recueille les vapeurs dans des bonbonnes en grès remplies à moitié d'eau. La vapeur acide s'échapperait par les joints lutés si elle avait à vaincre la pression d'une colonne d'eau pour se dégager; et alors on fait arriver le tube, qui amène la vapeur dans les bonbonnes, auprès de la surface de l'eau, sans qu'il y ait immersion.

On recueille dans une série spéciale de bonbonnes l'acide c

loré qui se dégage abondamment au commencement et à la fin de l'opération parce qu'on n'emploie guère que 1 équivalent d'acide sulfurique.

On fait usage dans les arts de l'azotate de soude du Chili, qui, outre qu'il dégage plus d'acide que l'azotate de potasse, est d'un prix moins élevé.

L'acide nitrique du commerce renferme souvent de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique.



Fig. 60.

Pour reconnaître la présence du premier on étend d'eau la liqueur, et on y verse de l'azotate de baryte : il se fait un précipité blanc. L'acide chlorhydrique se reconnaîtra au précipité blanc de chlorure que le nitrate d'argent donnera dans la liqueur.

Pour enlever ces acides on verse du nitrate de baryte et du nitrate d'argent dans l'acide impur, on laisse déposer, on décante, puis on distille. Le sulfate de baryte et le chlorure d'argent restent dans la cornue.

On remplace dans les arts l'azotate d'argent par l'azotate de plomb.

60. **Propriétés.** — L'acide azotique obtenu avec l'azotate anhydre et l'acide sulfurique monohydraté a pour formule $AzHO^6$.

C'est un liquide incolore qui, chauffé ou même exposé à la lumière, se décompose déjà en oxygène, en eau et en vapeurs nitreuses qui le teintent en jaune. Au rouge, cette destruction est complète.

Il répand des fumées à l'air parce qu'il est volatil, et qu'il rencontre dans l'air de la vapeur d'eau avec laquelle il forme

un hydrate, dont la tension de vapeur est trop faible pour qu'il reste latent, et il se précipite alors sous une forme de brouillard.

Toutes les fois qu'on distille à la pression ordinaire un acide dont la densité est supérieure à 1,42, il passe plus d'acide que d'eau, et les dernières portions sont de l'acide à 1,42, bouillant à 123°. Si l'on fait la même opération avec un acide d'une densité inférieure à 1,42, il passe d'abord plus d'eau que d'acide, et les dernières parties contiennent encore l'acide à 1,42, car elles distillent à 123°.

C'est un hydrate dont la formule est $AzO^5\,4HO = AzHO^6 + 3HO$, mais comme il se décomposerait à la distillation sous une autre pression que celle de 76^{cm}, ce n'est pas un composé défini.

L'acide monohydraté attaque les métalloïdes, sauf l'oxygène, l'azote, le chlore et le brome. Avec le phosphore la réaction est si énergique qu'il faut étendre l'acide nitrique de un à deux volumes d'eau. Il déflagre en présence de carbone très divisé.

L'attaque des métaux est en général plus énergique par l'acide nitrique à 1,20 que par l'acide fumant; ce qui tient à ce que les nitrates sont généralement insolubles dans les acides concentrés.

Cette explication n'est pas toujours acceptable, car ce fait se présente avec l'étain, et ce métal n'est pas changé en nitrate par l'acide nitrique. Ce métal, qui est tout à fait sans action sur l'acide nitrique fumant, est très énergiquement attaqué par l'acide moyennement concentré, et il se produit du bioxyde d'étain SnO^2. Lorsqu'on examine les produits qui se forment dans ce cas on observe que l'acide azotique est réduit en divers composés, le bioxyde, le protoxyde d'azote, l'azote et même l'ammoniaque, AzH^3. Or cette formation d'ammoniaque indique que l'eau est décomposée, et par conséquent on peut concevoir qu'un acide très hydraté agisse plus énergiquement que de l'acide concentré.

L'action du fer n'a pas reçu d'explication satisfaisante. Si, après avoir traité des pointes de Paris par l'acide monohydraté qui les laisse tout à fait intactes, on enlève cet acide, et qu'on le remplace par de l'acide plus étendu qui, mis directement avec ce fer, l'attaque avec énergie, il a perdu la propriété de l'attaquer. On dit que le fer est devenu *passif*; mais il suffira de le toucher avec du cuivre, ou même avec des pointes qui n'ont pas eu le contact de l'acide, pour que le métal perde sa passivité et s'oxyde avec énergie.

Lorsque le métal est peu oxydable, comme l'argent, le mercure, l'acide azotique est réduit à l'état de bioxyde d'azote. Nous avons vu que si le métal est plus oxydable, le bioxyde d'azote est mêlé de protoxyde d'azote et même d'ammoniaque.

La température de l'acide a aussi de l'influence sur l'énergie de la réaction et sur les produits formés. Enfin la présence des produits nitreux rend l'acide nitrique plus actif; dans ce cas il chasse l'iode des iodures, le soufre des sulfures, etc. De l'acide pur assez étendu pour ne pas attaquer le cuivre réagit si on ajoute des traces de nitrite, ou de vapeurs nitreuses.

Lorsque l'on fait passer de l'hydrogène et de l'acide azotique en vapeur dans un tube chauffé, ce dernier composé est détruit; il se forme de l'azote et de la vapeur d'eau.

L'acide azotique est décomposé par l'hydrogène en présence de la mousse de platine légèrement chauffée (*fig.* 61). Il se produit

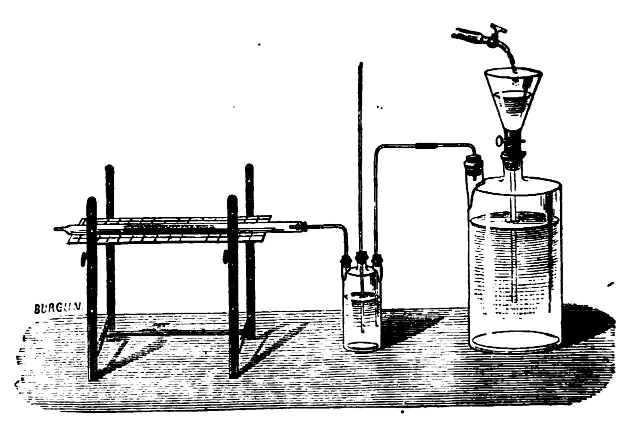


Fig. 61.

de l'ammoniaque, car un papier rouge de tournesol bleuit énergiquement au bout du tube. L'hydrogène est placé dans un gazomètre; il passe dans un flacon à demi rempli de solution d'acide azotique, et le mélange rencontre la mousse de platine dans un tube horizontal légèrement chauffé.

De l'acide azotique ou un azotate versé dans un appareil à

hydrogène fournit de l'ammoniaque et des composés oxygénés inférieurs de l'azote, et il peut en résulter une explosion.

Un courant de bioxyde d'azote décompose l'acide azotique très concentré et le colore en une teinte orangée qui indique la production d'acide hypoazotique. Avec de l'acide azotique plus étendu la coloration est bleue, parce qu'il se produit de l'acide azoteux. Si la concentration de la liqueur est intermédiaire, la liqueur est verte. Enfin, si l'acide est très étendu, il reste incolore, parce que le bioxyde d'azote ne le décomp ose pas.

L'acide azotique concentré attaque énergiquement les matières organiques : soit, pour en oxyder les divers éléments ; du crin chauffé dans la vapeur d'acide azotique concentré s'y détruit avec une combustion vive ; l'amidon, le sucre, chauffé avec de l'acide azotique étendu, sont oxydés et donnent de l'acide oxalique ;

Soit, pour donner des produits de substitution de l'acide hypoazotique à l'hydrogène : ainsi, la benzine, $C^{12}H^{6}$, s'échauffe considérablement au contact de l'acide monohydraté, et donne un corps lourd, appelé la nitrobenzine, ou la fausse essence d'amandes amères, en raison de son odeur,

$$\underbrace{\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ H \end{matrix}}_{\text{benzine.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ (AzO^{4}) \end{matrix}}_{\text{nitrobenzine.}}$$

Le coton-poudre est un produit du même ordre qui s'obtient de la même manière.

Acide azotique anhydre. — L'acide azotique anhydre n'a été obtenu que ces années dernières par M. H. Sainte-Claire-Deville.

Ce savant y est arrivé en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'azotate d'argent fondu chauffé vers 50°. On le prépare plus aisément en distillant avec lenteur un mélange d'acide azotique fumant et d'acide phosphorique anhydre incorporés dans un mélange réfrigérant.

On le sépare de l'oxygène, en le condensant dans un tube en U refroidi.

Il est solide, cristallisé, fusible à 29° 5 ; il bout vers 48° à 50°.

Il détone à la lumière, par une faible élévation de température, et sous l'influence d'un choc même très faible.

61. Caractères de l'acide azotique et des azotates. — 1° Cet acide dégage des vapeurs rutilantes lorsqu'on le chauffe

avec du cuivre. Si c'était un azotate, on ajouterait de l'acide sulfurique pour mettre l'acide azotique en liberté.

2° L'acide nitrique détruit la couleur bleue de l'indigo. Il se colore en rouge au contact de la morphine et de la brucine.

3° Il colore en jaune la soie, les tuyaux de plume et en général les tissus animaux.

4° Le caractère le plus sensible est le suivant : on délaye dans l'acide sulfurique pur un peu de sulfate de fer pulvérisé; le mélange reste incolore. Si l'on y ajoute un cristal ou deux d'un azotate, il se produit une coloration rose ou brune.

5° Les azotates fusent sur les charbons ardents.

6° Les azotates sont tous solubles, sauf l'azotate de chrysaniline.

Le composé AzO^4Br (58) mis en présence de l'eau se détruit; voici la réaction :

$$\begin{matrix} AzO^4 \\ Br \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} AzO^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + HBr.$$

Cette réaction justifie cette idée de Gerhardt, que l'eau est un type auquel se rattachent une foule de corps, les acides et les sels (36). Ainsi nous avons :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Eau.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} AzO^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Acide azotique ordinaire.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} AzO^4 \\ AzO^4 \end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Acide azotique anhydre.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} AzO^4 \\ K \end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Azotate de potasse.}}$$

62. Applications. — L'acide nitrique est fréquemment employé dans les laboratoires comme réactif oxydant, ou pour produire des azotates : les azotates sont solubles dans l'eau. L'industrie en consomme annuellement de fortes proportions surtout pour la fabrication de l'acide sulfurique, de la nitrobenzine, de l'acide oxalique, etc.

Voici un tableau dû à M. Kolb, qui indique la quantité d'acide réel contenue dans un acide d'une densité donnée :

Densités.		Poids d'acide réel sur 100 parties.
à 0°	à 15°	
1559	1530	85,71
1481	1456	67,71
1420	1400	55.77
1371	1353	48,08
1328	1312	42,00
1200	1185	25,71
1115	1105	14,97
1050	1045	6,62

On s'en sert quelquefois en lotions pour le lavage des ulcères fétides, et en limonade dans le traitement de certaines maladies de la peau et de certaines affections syphilitiques. On l'emploie pour préparer la pommade nitrique ou oxygénée.

Action toxique de l'acide azotique, sa recherche. — L'acide nitrique, comme les acides énergiques d'ailleurs, mis au contact d'une matière animale, l'altère et la désorganise : on nomme ces corps des *caustiques*, ils produisent une escarre, une cautérisation.

Non seulement il désorganise les tissus, mais de plus il les jaunit fortement. Ce dernier caractère suffit souvent à lui seul pour faire reconnaître l'empoisonnement par cet agent : les lèvres et la langue sont tuméfiées et récouvertes d'un enduit jaune quelquefois même la peau se détache en pellicules orangées.

Comme contre-poison il faut introduire dans l'estomac beaucoup d'eau tiède pour diluer l'acide et faire vomir, puis se hâter d'administrer une base ou un carbonate; la magnésie, la chaux ou leurs carbonates sont ceux qu'il faut préférer.

Pour le reconnaître on fait macérer les matières suspectes, restes d'aliments, etc., à deux ou trois reprises avec de l'eau distillée froide, puis on les fait bouillir avec une solution très étendue de carbonate de potasse, et on évapore la liqueur filtrée à consistance de sirop. Ce résidu est distillé presque à sec avec de l'acide sulfurique. L'acide azotique distille. On sature cette liqueur acide exactement par du carbonate de potasse, et on évapore jusqu'à cristallisation de l'azotate alcalin. On reconnaît ce sel aux caractères indiqués (61).

On peut mieux encore, après avoir lavé les matières suspectes avec de l'eau distillée, porter le tout à l'ébullition avec un peu de carbonate de chaux, filtrer, évaporer au bain-marie, et reprendre le résidu par l'alcool, qui dissout l'azotate de chaux. On évapore pour chasser l'alcool, on redissout dans l'eau, et on cherche dans le liquide les caractères des azotates donnés plus haut.

Les taches jaunes produites par l'acide nitrique, sur des habits etc., ressemblent à celles que fournit l'iode; mais elles s'en distinguent très aisément, car les taches nitriques augmentent d'intensité quand on les mouille avec une solution alcaline, tandis que les taches d'iode disparaissent.

Pour reconnaître la présence de l'acide nitrique on découpe ces taches, on les lave avec de l'eau : cette eau devient acide. Le liquide, saturé par du carbonate de potasse, est évaporé à sec. Le nitrate obtenu est alors additionné d'acide sulfuri-

que concentré et traité par les réactifs de l'acide nitrique (61).

M. Divers a obtenu un nouveau composé, $AzHO^2$, qu'il nomme acide hypoazoteux. Ce corps s'obtient en traitant l'azotite de potasse par l'amalgame de sodium en présence de l'eau. Il se dégage un mélange d'azote et de protoxyde d'azote. Le produit obtenu est traité par l'azotate d'argent qui donne de l'hypoazotite d'argent qu'on décompose par l'acide chlorhydrique pour avoir l'acide hypoazoteux. Cet acide est fort peu stable.

Reprenons l'étude des corps de la première famille.

SOUFRE.

S = 16. Cet équivalent représente 1 volume.
Densité de sa vapeur rapportée à l'air, 2,22.
Densité de sa vapeur rapportée à l'hydrogène, ou poids atomique, 32.
Formule atomique S.
Il fond vers 111°. Il bout à 448°.
Corps comburant comme l'oxygène, mais combustible vis-à-vis de l'oxygène du chlore, du brome et de l'iode.

63. **Extraction.** — Le soufre, se rencontrant à l'état natif aux environs des volcans, a été connu de toute antiquité, en raison de sa couleur jaune, de la facilité avec laquelle il brûle, et de l'odeur âcre qui se dégage dans sa combustion. La Sicile en contient des dépôts considérables autour du cratère de divers volcans éteints, et c'est de cette terre (*solfatare*) qu'on le retire pour l'expédier en France.

Si cette source venait à nous manquer on le fabriquerait par l'action de la chaleur sur la pyrite de fer, FeS^2, qui a servi à cet usage à l'époque du blocus continental :

$$3FeS^2 = Fe^3S^4 + S^2.$$

On fait quelquefois subir au soufre en Sicile une première distillation très grossière dans des pots en terre disposés, deux sur le même rang, dans un fourneau dit fourneau de galère (*fig.* 62). La distillation conduite trop rapidement donne, dans des vases semblables placés en dehors du fourneau, du soufre qui a entraîné 6 à 10 pour 100 de terre.

Le plus souvent, en Sicile, on se contente d'enlever la majeure partie de la terre en fondant le soufre brut disposé sur une aire inclinée en tas énormes (*calcaroni*) recouverts de matières terreuses humectées et tassées. Cette opération rappelle celle des charbonnières dans nos forêts de France (104). De-

puis un certain temps quelques industriels se servent du sulfure de carbone pour son extraction.



Fig. 62.

On le redistille en France dans des appareils perfectionnés, dont voici le dessin (*fig.* 63) :

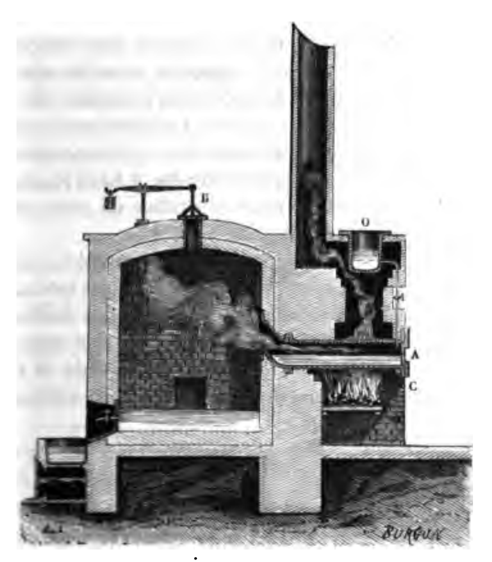


Fig. 63.

A, cornue où l'on fait arriver du soufre fondu dans un vase supérieur O par la chaleur perdue du foyer C.

B, chambre de condensation.

Si la chambre est très grande et que la distillation soit conduite lentement, le soufre se dépose sur les parois en poussière dite *fleur de soufre*.

Lorsqu'au contraire on pousse la distillation très rapidement, le soufre échauffe les parois assez fortement pour que ce corps fonde, et forme une nappe liquide sur le sol de la chambre. On le fait écouler dans des moules en bois, légèrement coniques, fermés en bas par un bouchon, et plongeant dans l'eau froide. C'est ainsi que l'on obtient les bâtons ou *canons* de soufre du commerce.

64. **Propriétés.** — *Soufre solide.* — Le soufre est un corps solide, jaune citron, sans saveur, qui acquiert par le frottement l'odeur des corps électrisés, et la propriété d'attirer les corps légers. Il est également mauvais conducteur de la chaleur, ce qui détermine des craquements et même la rupture d'un bâton de soufre qu'on chauffe à la main, parce que les parties intérieures résistent à la dilatation qu'éprouvent les points échauffés par le contact de la main. La densité du soufre solide est voisine de 2.

Il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool et l'éther, plus soluble dans les huiles grasses, dans les essences, la benzine par exemple, et très soluble dans le sulfure de carbone, à l'exception d'une de ses variétés. La dissolution de soufre dans le sulfure de carbone, abondonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer des octaèdres droits à base rhombe (système rhombique). Le soufre natif cristallise de cette façon. La densité de ce soufre est 2,03.

Le soufre fond vers 111°. Si on laisse refroidir lentement ce soufre liquide, et qu'on décante le liquide intérieur, les cristaux déposés sur les parois sont des aiguilles dérivées d'un prisme oblique du système klinorhombique. Ces aiguilles ont pour densité 1,97. Donc le soufre cristallisé à froid et le soufre cristallisé à chaud sont sous deux formes incompatibles : c'est un corps dimorphe (9).

Ces deux variétés diffèrent par la quantité de chaleur latente qu'elles contiennent. En effet, si l'on maintient les cristaux octaédriques vers 100° à 105°, ils perdent leur transparence, et passent à la forme prismatique, tandis que si l'on abandonne les prismes à la température ordinaire, ils deviennent peu à peu

opaques, et si on examine alors ces prismes opaques on trouve qu'ils sont formés par un chapelet d'octaèdres droits placés bout à bout. De plus, si l'on mouille les prismes avec du sulfure de carbone, il se dégage de la chaleur, et on obtient des octaèdres. Enfin, le soufre prismatique, d'après MM. Favre et Silbermann, dégage en brûlant, par gramme, 44 calories de plus que le soufre octaédrique.

Soufre liquide. — Le soufre fond vers 110° à 115° suivant les variétés. Il constitue un liquide jaune, coulant comme de l'huile. Mais il se fonce et il s'épaissit au fur et à mesure qu'on le chauffe, à tel point que, vers 200°, il est très brun, et l'on peut retourner le vase sans que le soufre s'écoule. Chauffe-t-on plus fort, il reprend une certaine liquidité jusqu'à 448°, point où il se volatilise.

Laisse-t-on refroidir ce liquide avec un thermomètre plongé dans le bain, il repasse par tous ses états; mais l'on remarque à certains moments un arrêt dans la colonne thermométrique, ce qui prouve que le soufre liquide contient aussi plusieurs variétés différant les unes des autres par de la chaleur latente.

Si l'on coule dans de l'eau froide du soufre fondu à une température inférieure à son point d'épaississement, il se solidifie, en filaments jaunes et cassants, tandis que le soufre, chauffé au-dessus et auprès de ce point, forme dans l'eau une matière brune, molle et élastique. Cette variété, nommée le soufre *mou*, placée dans une étuve vers 95°, se transforme subitement en soufre ordinaire avec une élévation de température suffisante pour porter la masse vers 110°. Ce changement a lieu lentement à la température ordinaire, car peu à peu le soufre mou durcit et devient cassant. Le soufre mou traité par le sulfure de carbone laisse une grande quantité de soufre insoluble.

Ce dernier contient une plus forte quantité de chaleur latente que les deux variétés précédentes, car si on le chauffe à 100°, sa température s'élève soudain à 110°, le soufre fond, et donne le soufre cristallisé. Par conséquent, une certaine quantité de chaleur s'est dégagée de cette modification du soufre au moment où elle s'est transformée en soufre cristallisable, et elle constitue une troisième variété de soufre solide dont on trouve de grandes quantités dans la fleur de soufre. La dissolution de soufre dans le sulfure de carbone, exposée au soleil, à la lumière électrique et à celle du magnésium, fournit un dépôt de soufre insoluble.

Il y a donc trois variétés de soufre solide, renfermant des quantités variables de chaleur latente :

Le soufre octaédrique obtenu à froid,
— prismatique — vers 110°,
— amorphe — au-dessus de 200°.

Soufre gazeux. — La densité de vapeur du soufre, prise à une température peu supérieure à son point d'ébullition, donne le nombre 6,6 ; mais à cette température la vapeur de ce corps n'a pas encore atteint complètement l'état gazeux. A des températures plus élevées cette densité décroît jusqu'à ce qu'elle atteigne le chiffre de 2,2, ce qui arrive vers 800° (M. Bineau, MM. H. Deville et Troost). A partir de ce point elle reste invariable : c'est donc la densité réelle de cette vapeur.

Le soufre prend feu à l'air vers 250° en donnant de l'acide sulfureux, dont chacun connaît l'odeur suffocante. Le soufre n'est pas combustible seulement en présence de l'oxygène, il l'est encore pour les corps de la 2e famille. Vis-à-vis de toutes les autres substances, il joue le rôle d'élément comburant.

Analogies du soufre et de l'oxygène. — Ce pouvoir comburant rattache le soufre à l'oxygène, et il y a entre ces deux corps l'analogie la plus étroite.

On connaît un acide sulfocarbonique, CS^2, correspondant à l'acide carbonique, CO^2; des sulfures métalliques semblables aux oxydes : tels sont les sulfures de potassium, analogues aux oxydes, les sulfures de fer, d'étain, de mercure, comparables aux oxydes de ces métaux; des composés organiques sulfurés de même formule que les composés oxygénés.

Comme il faut 16 de soufre en poids pour remplacer 8 d'oxygène, on en conclut que 16 est l'équivalent du soufre, et comme 16 de soufre occupent le même volume que 8 d'oxygène, l'équivalent du soufre est 1 volume.

Applications. — Le soufre est employé quelquefois à l'intérieur comme dépuratif; mais il est surtout usité pour le raitement des maladies cutanées.

Si l'on fait usage, en pharmacie, de soufre en fleur, on doit toujours le laver, à plusieurs reprises, avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau, qui surnage le soufre, soit sans action sur le papier de tournesol. L'acide contenu dans la fleur de soufre est l'acide sulfurique. Il s'est formé, pendant la sublimation du soufre dans les chambres, de l'acide sulfureux, qui, retenu dans les pores du soufre, s'est changé en acide sulfurique au contact de l'air humide.

On connaît en pharmacie, sous le nom de *magistère de soufre*, une variété de soufre odorante, blanchâtre, très divisée, et par suite très attaquable et très active.

Le soufre précipité se prépare en traitant un polysulfure par un acide comme l'acide chlorhydrique.

On peut encore faire bouillir une solution de monosulfure de sodium avec du soufre en fleurs, filtrer, et précipiter le soufre de cette liqueur par l'acide chlorhydrique.

Le soufre s'administre rarement seul. On le mélange à diverses matières, à la magnésie, au sucre, au cérat, à l'axonge, au savon, à divers sels.

Les emplois pharmaceutiques du soufre n'en consomment que de petites quantités.

L'industrie en consomme environ 40 millions de kilogrammes.

Une partie sert à la fabrication de l'acide sulfurique. Le reste se répartit entre diverses industries, au premier rang desquelles sont celles de la poudre à tirer, des allumettes, du sulfure de carbone et le soufrage de la vigne pour la destruction de l'oïdium.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LE SOUFRE.

On en connaît deux :

Le protosulfure d'hydrogène ou l'acide sulfhydrique HS,
Le bisulfure d'hydrogène.................. HS^2.

ACIDE SULFHYDRIQUE.

Découvert par Scheele.

SYNONYMES : hydrogène sulfuré, gaz hépatique.

HS = 17; cet équivalent représente 2 volumes.
Densité de la vapeur rapportée à l'air 1,19. Poids du litre, 1gr,54.
Double densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 34.
Formule atomique, H^2S.
Liquéfiable sous 16 atmosphères, solidifiable à — 80°.
Propriété caractéristique. — Corps très réducteur.

État naturel et préparation. — L'hydrogène sulfuré se dégage souvent du sein de la terre dans les localités volcaniques,

L'acide sulfhydrique est le produit dans lequel se résolvent les composés sulfurés si complexes de l'organisation animale

et végétale. La moelle, le cerveau de l'homme ; certaines plantes, les crucifères, renferment du soufre. Lorsque ces substances se décomposent, leur soufre se change en acide sulfhydrique, qui dans le sol se change en sulfure, puis en sulfate de chaux. Ce sel, dissous par l'eau, revient par cette voie aux végétaux et aux animaux, de sorte que là encore il y a un échange merveilleux qui maintient l'ordre dans la nature.

Lorsque ce sulfate de chaux se rencontre dans un port étroit, sous le pavé de nos rues, etc., avec des corps réducteurs comme des eaux ménagères, des produits de vidange, ce sel se change en sulfure, duquel l'acide carbonique de l'eau ou de l'air dégage de l'acide sulfhydrique.

Ce gaz se prépare en traitant les sulfures par les acides.

Protosulfure de fer. Pour préparer ce sulfure on jette dans une cuiller de fer, portée au rouge, un mélange de 1 p. de soufre et de 2 p. de fer en limaille, et on renverse la masse quand le soufre en excès a cessé de brûler.

On place ce sulfure concassé dans un flacon tubulé (*fig.* 64),

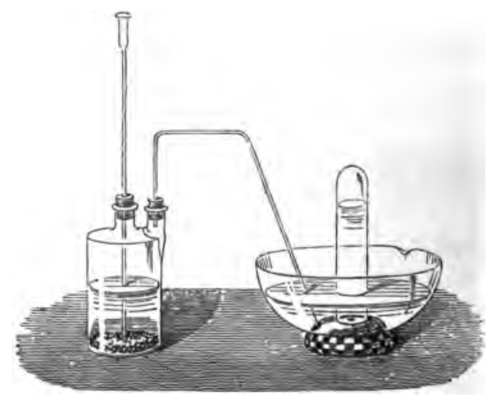


Fig. 64.

on remplit ce vase au tiers avec de l'eau, et on y verse par le tube à entonnoir de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique :

$$FeS + HCl = FeCl + HS.$$

Mais comme ce sulfure contient toujours une certaine quantité de fer, qui a échappé à l'action du soufre, le gaz est toujours souillé d'hydrogène :

$$Fe + HCl = FeCl + H.$$

Aussi ne doit-on jamais employer ce procédé quand on veut avoir de l'hydrogène sulfuré pur; il est au contraire très convenable pour préparer les dissolutions d'acide sulfhydrique.

Sulfure d'antimoine. On place le sulfure pulvérisé dans un ballon, on l'imbibe d'acide chlorhydrique du commerce, et on chauffe légèrement après avoir adapté au ballon un flacon laveur suivi d'un tube à gaz plongeant sous le mercure, sous l'eau salée, ou même sous l'eau si l'on ne craint pas de perdre du gaz (*fig.* 65).

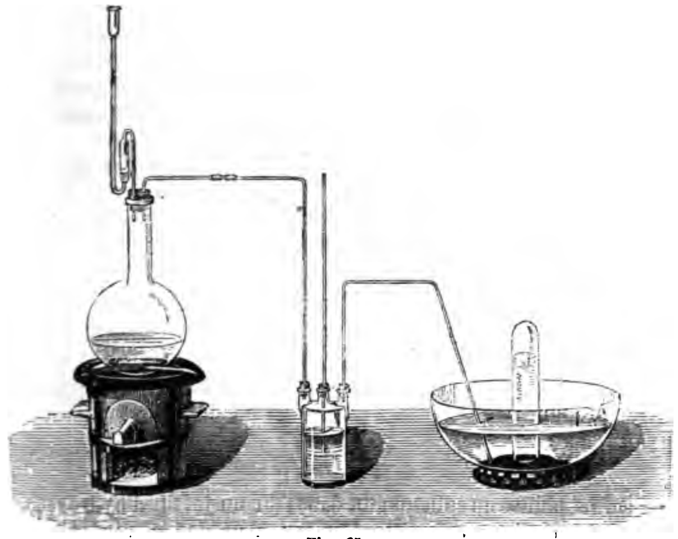


Fig. 65.

Voici la réaction :

$$SbS^3 + 3HCl = SbCl^3 + 3HS.$$

Les pharmaciens devront préférer ce moyen, parce que le résidu de l'opération, le beurre d'antimoine, est un produit utilisé directement ou pour la préparation de l'émétique.

Propriétés. — L'acide sulfhydrique est un gaz incolore, répandant l'odeur des œufs pourris. Il se liquéfie sous une pression de 16 atmosphères en un liquide très mobile, qui se soli-

difie à — 80°. On réalise facilement cette liquéfaction en mettant dans une des branches du tube de Faraday (*fig.* 66) du bisul-



Fig. 66.

fure d'hydrogène, qui se décompose spontanément en soufre, qui reste dans cette branche, et en acide sulfhydrique liquide, qui se condense dans l'autre branche si on la refroidit.

L'eau dissout 2 fois 1/2 à 3 fois son volume de ce gaz. On opère cette dissolution dans l'appareil de Woulf, mais il faut avoir soin d'employer de l'eau bouillie et d'en remplir les flacons presque entièrement, parce que l'oxygène décompose ce corps.

La chaleur rouge et l'étincelle électrique détruisent ce gaz.

L'acide sulfhydrique brûle quand on en approche un corps enflammé en présence de l'air.

L'*oxygène sec* n'agit sur l'acide sulfhydrique qu'au rouge, et il se produit, si le premier gaz est en excès, de l'eau et de l'acide sulfureux :

$$HS + O^3 = HO + SO^2.$$

On le montre en enflammant dans l'air un jet fin d'hydrogène sulfuré ou mieux en mettant le feu à un flacon renfermant 1 volume d'acide sulfhydrique et un volume et demi d'oxygène.

L'*oxygène humide* attaque à froid l'hydrogène sulfuré, et donne un dépôt de soufre. C'est pour cette raison que l'on doit employer l'eau non aérée pour préparer la dissolution d'hydrogène sulfuré, et qu'il est nécessaire de conserver ces solutions dans des flacons entièrement pleins, sans quoi elles deviennent laiteuses par suite d'un dépôt de soufre. Voici la réaction :

$$HS + O = HO + S.$$

M. Dumas a constaté un troisième mode d'action de l'oxygène sur l'acide sulfhydrique ; il se produit lorsque ces deux corps se

rencontrent au contact de l'air humide, en présence des corps poreux; le soufre se change en acide sulfurique. Ce savant plaça dans une étuve, chauffée vers 45°, du linge humecté, et il y fit arriver avec lenteur du gaz sulfhydrique. Au bout de peu de temps, le linge contenait de l'acide sulfurique, car, en l'agitant dans l'eau acidulée, par l'acide nitrique, celle-ci précipitait abondamment par les sels de baryte.

Cette expérience est fort intéressante, parce qu'elle rend compte d'un fait resté longtemps inexpliqué; c'est la corrosion des vases en zinc, des piscines en carbonate de chaux, du linge même dans certains établissements d'eaux thermales sulfureuses.

Le chlore, le brome, l'iode chassent le soufre de ses combinaisons :

$$HS + Cl = HCl + S.$$

Cette action du chlore et de l'iode est utilisée, la première pour combattre les empoisonnements par l'acide sulfhydrique, la seconde pour déterminer la richesse d'une eau en acide sulfhydrique (page 84).

La plupart des métaux, l'argent lui-même, sont attaqués par l'hydrogène sulfuré, à sec, ou du moins en présence de l'eau. L'action des métaux alcalins est très énergique, et donne lieu à un sulfhydrate de sulfure,

$$Na + 2HS = NaHS^2 + H.$$

Les autres donnent des sulfures.

L'acide sulfhydrique est un acide faible qui agit sur les oxydes pour donner des sulfures analogues à ces oxydes :

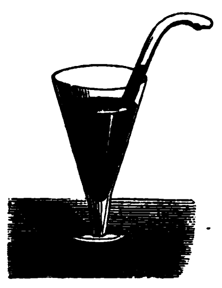
$$HS + MO = HO + MS.$$

C'est un agent réducteur énergique. Quand on traite du sulfate de peroxyde de fer par ce corps il donne du sulfate de protoxyde.

Si l'on fait tomber de l'acide azotique fumant dans ce gaz, il est ramené à l'état d'acide hypoazotique, et l'action est très énergique.

L'acide sulfhydrique attaque l'acide sulfureux, et fournit un dépôt de soufre, soit lorsqu'on chauffe un mélange de ces deux gaz, soit lorsqu'ils se trouvent en présence de l'eau à la température ordinaire.

$$SO^2 + 2HS = 3S + 2HO.$$


Fig. 67.

Pour analyser ce gaz, on chauffe, dans une cloche courbe (*fig.* 67), un petit fragment d'étain avec un volume connu de gaz sulfhydrique recueilli sur le mercure; au bout d'un quart d'heure environ, il n'y a plus que de l'hydrogène à l'état gazeux. Comme le volume n'a pas diminué, on doit en conclure que l'hydrogène sulfuré renferme un volume d'hydrogène égal au sien.

Il est clair alors que nous aurons le poids de soufre combiné à l'hydrogène dans ce gaz en retranchant de la densité du gaz sulfhydrique la densité de l'hydrogène.

La densité du gaz sulfhydrique est............	1,190
Celle de l'hydrogène........................	0,069
Le poids de soufre, uni à l'hydrogène, est donc demi-densité de vapeur du soufre.	1,121,

Donc un volume de gaz sulfhydrique est formé, avec condensation d'un tiers, par l'union de

1 volume d'hydrogène avec
1/2 — de vapeur de soufre.

L'hydrogène sulfuré étant le correspondant de l'eau, rapportons sa composition à 2 volumes d'hydrogène et à 1 en poids de ce corps; nous aurons :

$$2^v\,H + 1^v\,S = 2^v\,HS = 17.$$

De même que pour l'eau (36) il serait rationel de représenter l'acide sulfhydrique par H^2S^2 = 2 vol.

Le poids de la molécule d'acide sulfhydrique est, avons-nous vu le poids de deux volumes de ce gaz (36). Or, deux volumes d'acide sulfhydrique étant formés de

2 volumes d'hydrogène pesant..............	2
1 volume de vapeur de soufre pesant........	32
Le poids de la molécule d'hydrogène sulfuré est	34,

et sa formule moléculaire est $H^2S = 34$.

Le poids atomique du soufre est donc le double de son équivalent comme celui de l'oxygène, et l'on dit que ces corps sont diatomiques parce que leur atome sature 2 atomes d'hydrogène.

Les sulfures des métaux des trois dernières sections sont insolubles dans l'eau et dans les acides; aussi obtient-on des précipités lorsqu'on traite l'acide sulfhydrique par les sels de ces métaux. Comme ces précipités ont des teintes variées, on en tire parti dans l'analyse pour reconnaître ces métaux : les sels de plomb, d'argent, de cuivre précipitent en noir, les composés d'antimoine en jaune orangé, ceux de zinc en blanc, ceux de cadmium en jaune, etc.

66. Action de l'hydrogène sulfuré sur l'économie animale. — C'est un gaz très dangereux. 1/1500 dans l'air suffit pour tuer un oiseau, un chien succombe dans de l'air qui en renferme 1/800, et un cheval périt en peu de temps s'il est placé dans l'air qui en contient 1/200. Ce corps est absorbé par la peau, par le tissu cellulaire, et par les muqueuses; mais son action est beaucoup moins énergique quand il pénètre par ces voies que lorsqu'il arrive par les canaux respiratoires, et il faut qu'il ait le contact du sang pour produire l'intoxication. Il s'élimine avec rapidité; en effet, M. Cl. Bernard a constaté que si l'on injecte une solution de ce gaz dans le rectum d'un chien, et que l'on place un papier imbibé d'acétate de plomb dans la bouche de cet animal, le papier noircit au bout de soixante-cinq secondes. Si l'injection est pratiquée dans la veine jugulaire, l'effet se produit après quatre ou cinq secondes; tout l'hydrogène sulfuré s'est éliminé au bout de cinq minutes. On conçoit alors comment les quantités assez fortes de ce gaz qui sont absorbées dans les établissements d'eaux sulfureuses ne produisent pas d'empoisonnement malgré l'énergie de son action sur l'économie.

L'hydrogène sulfuré est un des agents toxiques qui entrent dans le gaz complexe qui s'échappe des marais; les miasmes paludéens contiennent, en outre du gaz des marais, de l'ammoniaque et des matières organiques non encore définies.

Le gaz sulfhydrique agit en altérant la composition du sang. Ce liquide prend une teinte noire, qui provient de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le fer contenu dans le sang, il en résulte du sulfure de fer qui a une teinte foncée; on donne le nom de poisons *septiques*, aux corps qui altèrent le sang. Lorsque son action s'exerce lentement sur l'organisme il produit une faiblesse générale, un grand abattement; la respiration devient lente, le pouls insensible. A l'autopsie, les poumons, le foie, la rate se déchirent, et sont remplis d'un sang noirâtre. Cette ac-

tion corrosive est due probablement à la formation de l'acide sulfurique.

Certaines mines renferment un mélange de gaz des marais et d'hydrogène sulfuré. Ce mélange produit une intoxication lente, connue sous le nom de *maladie jaune*.

Les ouvriers vidangeurs sont souvent exposés aux vapeurs de sulfhydrate d'ammoniaque, et ils désignent ce gaz si dangereux sous le nom de *plomb*. Les vidangeurs sont sujets en outre à une ophtalmie appelée la *mitte*.

L'odeur de l'hydrogène sulfuré est une propriété fort heureuse de ce gaz, parce qu'elle avertit de son existence : des millionièmes dans l'air suffisent pour lui donner une odeur désagréable.

Le chlore est, avons-nous dit, le meilleur contre-poison, mais il ne faut pas oublier que cet agent est lui-même dangereux. Le mieux est de placer du chlorure de chaux dans une serviette, de verser du vinaigre sur ce linge, et de le placer sous le nez du malade.

BISULFURE D'HYDROGÈNE.

HS^2.

Découvert par Thenard.

C'est un corps, analogue au bioxyde d'hydrogène, décomposé violemment comme lui par l'oxyde d'argent et par beaucoup d'autres corps, se détruisant spontanément en acide sulfhydrique et en soufre (*fig.* 66). Il se prépare en versant dans un entonnoir bouché une dissolution de polysulfure de calcium sur de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau :

$$CaS^2 + HCl = CaCl + HS^2.$$

Le bisulfure se précipite sous forme d'une huile jaune, lourde, souillée par du soufre en excès, provenant de ce que le polysulfure de calcium est plus sulfuré que le bisulfure.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU SOUFRE.

Il y a deux combinaisons très-importantes de l'oxygène et du soufre ; ce sont :

l'acide sulfureux, $SO^2 = 2$ vol.
l'acide sulfurique, $SO^3 = 2$ vol.

On verra (67 bis) que ces formules doivent être doublées comme celles de l'eau. Quand nous ne le faisons pas c'est parce que la formule non doublée permet de saisir le sens de la réaction plus facilement pour les commençants.

Deux autres ont moins d'utilité ; ce sont :

l'acide hyposulfureux, S^2O^2,
l'acide hyposulfurique, S^2O^5.

Nous ne ferons que citer les composés S^3O^5, S^4O^5, S^5O^5, qui, avec l'acide hyposulfurique, S^2O^5, forment une série régulière, nommée la série thionique; l'acide hydrosulfureux SHO^2, découvert par M. Schutzenberger; l'acide persulfurique S^2O^7, qui a été découvert par M. Berthelot.

ACIDE SULFUREUX.

Connu de toute antiquité. Isolé par Priestley, en 1774.

$SO^2 = 32$; cet équivalent représente 2 volumes.
Densité de vapeur rapportée à l'air = 2,23.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule = 64.
Formule atomique, ~~SO^2~~.
Liquéfiable à — 10°, solidifiable à — 75°.
Propriété caractéristique. — Agent réducteur par suite de sa tendance à se transformer en acide sulfurique.

67. **État naturel et préparation.** — Cet acide se dégage en abondance des volcans en activité. Pour le préparer on désoxyde l'acide sulfurique. Les agents désoxydants sont le charbon, et les métaux de la 5ᵉ et de la 6ᵉ section : — on emploie le cuivre, ou mieux le mercure :

$$\begin{cases} Hg + 2SO^3HO = HgOSO^3 + SO^2 + 2HO. \\ Hg^2 + 2(S^2H^2O^8) = S^2Hg^2O^8 + S^2O^4 + 2H^2O^2 \end{cases}$$

On ne peut pas employer un métal plus oxydable, tel que le zinc, car nous savons que ces métaux désoxydent, non plus l'acide sulfurique, mais l'eau, et qu'alors ils produisent de l'hydrogène (23).

La réaction s'opère dans un ballon. Il faut chauffer assez fortement et se servir de l'acide sulfurique concentré. Si l'on emploie le cuivre, on doit arrêter le feu dès que l'action commence; sans quoi elle devient tumultueuse. Il faut se servir de cuivre en lames et non en copeaux.

On recueillera le gaz sur le mercure. Il est clair, d'après la

première égalité précédente, qu'avec le charbon l'acide sulfureux est souillé d'acide carbonique : aussi n'a-t-on recours à ce corps que dans le cas où l'on veut préparer la solution



Fig. 68.

d'acide sulfureux. Non seulement l'acide carbonique ne gène pas, mais encore il empêche l'accès de l'oxygène de l'air, qui détruit l'acide sulfureux, comme nous allons le montrer.

Propriétés. — Ce gaz est incolore, d'une odeur très suffocante. Il se liquéfie à — 10°. Pour préparer ce liquide on force le gaz à passer dans un tube en U en verre ou en plomb, qui est entouré d'un mélange de glace et de sel; l'acide sulfureux liquéfié tombe dans un vase inférieur.

L'acide sulfureux est un liquide incolore, très mobile, qu'on ne peut conserver que dans des tubes scellés. Si l'on jette ce liquide sur de l'eau, il entre en ébullition, prend de la chaleur à l'eau, et la congèle. De l'eau à l'état sphéroïdal dans une capsule de platine rouge se gèle également lorsqu'on y verse de l'acide sulfureux liquide.

L'évaporation de ce liquide dans le vide produit un abaissement de température de — 68°, et le mercure s'y gèle aussitôt. (M. Bussy.)

Un courant d'air rapide insufflé dans de l'acide sulfureux liquéfié au milieu duquel est un tube contenant du mercure en amène une rapide congélation. Du chlore, de l'ammoniac ga-

zeux se liquéfient lorsqu'on les fait arriver dans un tube entouré d'acide sulfureux soumis à une évaporation active. (Loir et Drion.) L'acide sulfureux a servi pareillement à liquéfier l'hydrogène, l'oxygène, l'azote.

Ce gaz est incombustible; il éteint les corps en combustion, et il paraît que lorsqu'il a imprégné de la suie celle-ci est devenue moins combustible : aussi brûle-t-on du soufre dans l'âtre des cheminées où le feu se déclare.

Si l'acide sulfureux ne s'unit pas à froid à l'oxygène sec, il n'en est pas de même en présence de l'eau, des corps poreux, etc., et nous devons caractériser l'acide sulfureux en disant qu'il est *très réducteur*. Ainsi, la dissolution d'acide sulfureux doit être préparée dans des flacons pleins d'eau bouillie, et conservée absolument à l'abri de l'air; sans cette précaution il se forme de l'acide sulfurique. Cette rapide oxydation explique comment l'eau pluviale, à Manchester, et dans les centres manufacturiers où l'on brûle beaucoup de houille, contient souvent de l'acide sulfurique : ce corps provient de l'acide sulfureux produit par le soufre des sulfures contenus dans la houille.

Dirige-t-on de l'acide sulfureux mêlé d'oxygène ou d'air sec, sur de la mousse de platine légèrement chauffée, il se forme des fumées blanches épaisses d'acide sulfurique anhydre qu'on peut condenser dans un tube entouré d'un mélange de glace et de sel. (M. Kuhlmann.)

Ce pouvoir réducteur est l'origine de la préparation industrielle de l'acide sulfurique des arts. Jetez quelques gouttes d'acide azotique dans un flacon d'acide sulfureux : aussitôt apparaissent des vapeurs rutilantes dues à ce que l'acide azotique, AzO^5, cédant un équivalent d'oxygène à l'acide sulfureux, SO^2, se change en acide hypoazotique AzO^4 :

$$AzO^5 - O = AzO^4.$$
$$SO^2 + O = SO^3.$$

Cette tendance extrême de l'acide sulfureux à l'oxydation lui permet de changer l'acide arsénique en acide arsénieux, de décolorer la solution de permanganate de potasse, de ramener l'acide iodique à l'état d'iode. Elle fournit enfin le moyen de séparer l'acide sulfureux de l'acide carbonique; il suffit d'agiter le mélange des acides avec du bioxyde de plomb, qui ne réagit pas sur l'acide carbonique, tandis que l'acide sulfureux disparaît du mélange pour donner un corps solide, le sulfate de plomb :

$$PbO^2 + SO^2 = PbSO^4.$$

Le borax, le bioxyde de manganèse absorbent aussi l'acide sulfureux.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène et d'acide sulfureux dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, il y a réduction de l'acide sulfureux :

$$SO^2 + H^2 = S + 2HO.$$

Si l'on introduit quelques gouttes d'acide sulfureux dans un appareil producteur d'hydrogène, l'acide sulfureux est réduit, et le soufre est transformé en acide sulfhydrique :

$$SO^2 + H^3 = 2HO + HS.$$

On en acquiert la preuve en plaçant un papier imprégné d'acétate de plomb dans le jet d'hydrogène : ce papier noircit aussitôt. Cette propriété ne doit pas être oubliée dans la recherche de l'arsenic, et il faut avoir le plus grand soin de ne pas mettre dans l'appareil de Marsh soit de l'acide sulfureux, soit un corps susceptible d'en produire.

L'acide sulfureux décolore les substances organiques, et on tire un grand parti de cette propriété pour blanchir la laine, la soie, et les tissus animaux qu'on ne peut pas décolorer par le chlore parce que ce corps attaque ces matières.

Introduisez des violettes, des roses mouillées dans du gaz sulfureux, elles se décolorent bientôt. La couleur n'est pas détruite, car si vous chassez l'acide sulfureux en immergeant ces fleurs dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, la rose reprend sa teinte, et la violette apparaît avec la couleur rouge que lui communique les acides.

Applications. — La soie est blanchie par ce moyen dans l'industrie; on la mouille et on la suspend dans des chambres en briques sur le sol desquelles on brûle du soufre dans des terrines. Pour empêcher les vins d'aigrir on brûle une mèche soufrée dans les tonneaux.

Enfin on l'emploie pour le traitement de certaines maladies cutanées, de la gale, pour l'assainissement des lazarets et la désinfection des habits des malades.

Action sur l'économie. — L'acide sulfureux n'a pas une action très énergique sur l'économie s'il ne pénètre pas directement dans les poumons, témoin les fumigations sulfureuses. Mais s'il pénètre dans les voies respiratoires il provoque la toux, une vive oppression et même l'asphyxie : Pline le naturaliste mourut le 24 août de l'an 79, victime d'une asphyxie de ce genre lors de la grande éruption du Vésuve.

Ce gaz produit, outre l'asphyxie, une action irritante et corrosive, parce qu'il se change dans le corps en acide sulfurique.

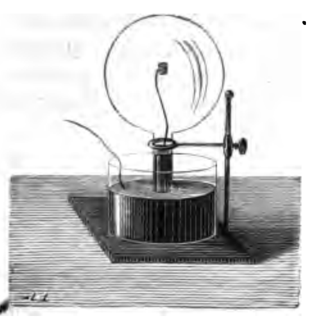


Fig. 69.

67 *bis*. **Composition.** — Pour déterminer la composition de l'acide sulfureux on brûle du soufre dans l'oxygène sec (*fig*. 69). Il se forme un volume de gaz sulfureux égal à celui de l'oxygène. Dès lors, pour avoir la quantité du soufre contenu dans ce gaz, il faut retrancher le poids d'un volume d'oxygène du poids d'un volume de gaz sulfureux.

1 vol. de gaz sulfureux pèse	2,22
1 vol. d'oxygène pèse......	1,10
Donc il y a soufre.....	1,12

Or ce poids est celui d'un demi-volume de vapeur du soufre, par conséquent,

1.	volume d'acide sulfureux est formé de	
1	—	d'oxygène et de
1/2	—	de vapeur de soufre.

Si nous rapportons la composition de ce corps à 1 volume de soufre, qui représente son équivalent, on a pour formule de l'acide sulfureux :

$$SO^2 = 32 = 2 \text{ volumes.}$$

Nous allons montrer qu'il serait plus rationnel de doubler cette formule.

L'acide azotique ne forme avec les bases qu'un seul sel. Avec la potasse c'est l'azotate

$$KOAzO^5 = \left.\begin{matrix} AzO^4 \\ K \end{matrix}\right\} O^2.$$

L'acide sulfureux en produit deux :

$KOSO^2$, sulfite neutre.
$KOHO2SO^2$, bisulfite.

On exprime cette différence en disant que l'acide azotique est monobasique, et que l'acide sulfureux est bibasique.

Les deux sulfites diffèrent l'un de l'autre en ce que dans le premier tout l'hydrogène de l'acide sulfureux est remplacé par du potassium, tandis que dans le second la moitié seulement a été remplacée. S'il en est ainsi, ne serait-il pas plus logique de représenter ces sels par les formules correspondantes qui suivent,

$$2KOS^2O^4,$$
$$KOHOS^2O^4,$$

lesquelles conduiraient à donner à l'acide sulfureux la formule S^2O^4.

Nous avons établi que l'acide azotique, tous les acides et tous les sels pouvaient être considérés comme les dérivés de l'eau (61).

Dans cette manière de voir, l'acide sulfureux et les sulfites ont les formules suivantes,

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(S^2O^2)\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{acide sulfureux.}}\qquad\underbrace{\left.\begin{matrix}(S^2O^2)\\K^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{sulfite neutre.}}\qquad\underbrace{\left.\begin{matrix}(S^2O^2)\\KH\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{bisulfite.}}$$

Ils dérivent donc, non plus de

$$H^2O^2,$$

mais de

$$H^4O^4.$$

Ce fait n'est pas particulier à l'acide sulfureux, mais à tous les acides bibasiques.

Dans la notation atomique la formule de l'acide sulfureux est

$$\text{S}\!\!\!-\,\text{O}\!\!\!-^2 = 64,$$

parce que c'est ce poids de gaz sulfureux qui occupe le même volume que H^2. On a en effet (36)

$$2,22 \times 2 \times 14,44 = 64.$$

L'acide sulfureux et le chlore sec exposés au soleil se combinent mutuellement, et donnent un liquide à odeur suffocante, bouillant à 77°. Ce corps, étant formé de volumes égaux de chlore et d'acide sulfureux, a pour formule SO^2 Cl. Il serait logique de doubler cette formule, d'après ce que nous venons de dire.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE.

SYNONYME : anhydride sulfurique.

Découvert par M. Bussy.

$SO^3 = 40$. Cet équivalent représente 2 vol.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 2,77.
Double densité de vapeur rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule = 80.
Formule moléculaire, SO^3.
Propriétés caractéristiques. — Extrêmement acide et avide d'eau.

68. **Préparation.** — L'affinité de l'acide sulfureux pour l'oxygène permet d'obtenir cet anhydride en dirigeant un mélange d'air et d'acide sulfureux bien desséchés sur de la mousse de platine légèrement chauffée ; on recueille les vapeurs dans un ballon sec entouré d'un mélange de glace et de sel, où elles se condensent en belles aiguilles satinées.

On l'obtient bien plus facilement en chauffant vers 60° à 80° une variété d'acide sulfurique, nommée l'acide de Saxe ou de Nordhausen, que l'on peut considérer comme une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté. L'acide sulfurique anhydre, qui bout à une basse température, distille seul ; on le condense dans un tube entouré de glace. L'acide monohydraté reste dans la cornue, parce qu'il ne bout qu'à une température supérieure à 300°.

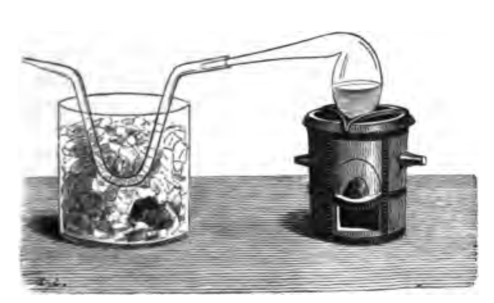


Fig. 70.

L'acide anhydre se présente en aiguilles ou en houppes satinées fondant à 18°, bouillant vers 30° à 35°.

Il est extrêmement avide d'eau, et il produit un sifflement aigu au contact de ce liquide. Il répand à l'air d'épaisses fumées blanches, dues à ce qu'il s'unit à l'humidité de l'air pour

former un hydrate, doué d'une tension de vapeur très faible, qui se précipite en brouillard dans l'atmosphère.

On dit souvent que ce corps et que les acides anhydres, en général, ne jouissent pas des propriétés acides. M. Bussy a montré que le sulfate de baryte peut se former en mettant en présence l'acide sulfurique et la baryte anhydre, et la combinaison avec la soude se réalise avec une violence extrême, vers 100°. Il en est de même pour un grand nombre d'autres anhydrides.

L'acide de Norhausen se fabrique en Bohême, et en Saxe aux environs de Nordhausen, en calcinant les eaux mères de la fabrication du vitriol vert, $FeOSO^3$, obtenu avec la pyrite de fer. Ces eaux mères desséchées laissent comme résidu des sulfates de protoxyde et sesquioxyde, qui, calcinés, donnent un mélange d'acide sulfureux, d'acide sulfurique anhydre, et d'acide sulfurique monohydraté, parce que la dessiccation n'est pas complète :

$$2(FeOSO^3) = SO^3 + SO^2 + Fe^2O^3$$
$$Fe^2O^32SO^3 = 2SO^3 + Fe^2O^3.$$

On opère cette calcination dans des tubes en terre, où reste l'oxyde de fer (colcothar), et l'on recueille l'acide dans d'autres tubes en terre.

Sa composition se rapproche de celle d'un semi-hydrate, ce qui revient à dire qu'il est environ deux fois plus concentré que l'acide des arts, dont nous allons parler.

Il est employé en teinture pour la dissolution de l'indigo, parce que cette opération exige un acide très fort et exempt de produits nitreux, et pour la production de diverses couleurs dérivées de la houille.

ACIDE DES ARTS.

SYNONYME : huile de vitriol.

69. **Fabrication.** — L'opération se faisait autrefois dans des ballons en verre. Elle s'exécute aujourd'hui dans des chambres doublées en plomb, métal qui n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu. La théorie de cette production repose sur trois réactions démontrées plus haut.

1° On brûle du soufre, et on oxyde l'acide sulfureux formé par de l'acide azotique,

$$SO^2 + AzO^5HO = SO^3HO + AzO^4.$$

Mais il faut arriver à retrouver l'acide azotique ;

2° On injecte sans cesse dans les chambres de la vapeur d'eau,

$$3AzO^4 + 2HO = 2(AzO^5HO) + AzO^2.$$

3° Ce bioxyde d'azote n'est lui-même pas perdu ; au contact de l'air qui pénètre dans les chambres il se retransforme en acide hypoazotique,

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

Le rôle de l'eau est donc très important dans cette fabrication. Il est même nécessaire qu'il y en ait une assez forte proportion, sans quoi il se forme une combinaison d'acide hypoazotique, dont la formule est S^2AzO^9, qui se dissout dans l'acide sulfurique et qui a le double inconvénient de souiller la pureté de l'acide sulfurique et d'enlever de l'acide hypoazotique des chambres.

En théorie, on ne devrait pas perdre de composés oxygénés de l'azote, puisqu'ils sont intégralement ramenés à l'état d'acide azotique, et que ce corps n'est qu'un agent qui puise l'oxygène dans l'air pour le céder à l'acide sulfureux. Mais, dans la pratique, il y a toujours des vapeurs nitreuses et un peu de protoxyde d'azote entraînés dans la cheminée de l'appareil, parce qu'il doit y régner un tirage énergique pour que la production d'acide sulfurique soit rapide. Aussi le grand point consiste-t-il à user le moins possible d'acide azotique. Cette consommation, qui a été de 10 pour 100 de soufre brûlé, n'est plus aujourd'hui que de 2 1/2 pour 100 environ (fig. 71).

Voici une disposition des chambres employée fréquemment il y a quelques années lorsqu'on brûlait du soufre, et non pas de la pyrite de fer, FeS^2, et qui est modifiée aujourd'hui suivant le local de l'usine.

AA, fourneaux sur la sole desquels brûle le soufre. La chaleur perdue est utilisée pour chauffer des chaudières qui envoient la vapeur dans les chambres.

Le mélange gazeux entre dans une première caisse B, portant des tablettes en plomb sur lesquelles tombe de l'acide sulfurique chargé de produits nitreux dont nous avons fait connaître l'origine.

C. *Dénitrificateur*. Les vapeurs nitreuses, venant de la caisse B, mêlées d'air de vapeur d'eau et d'acide sulfureux, réagissent.

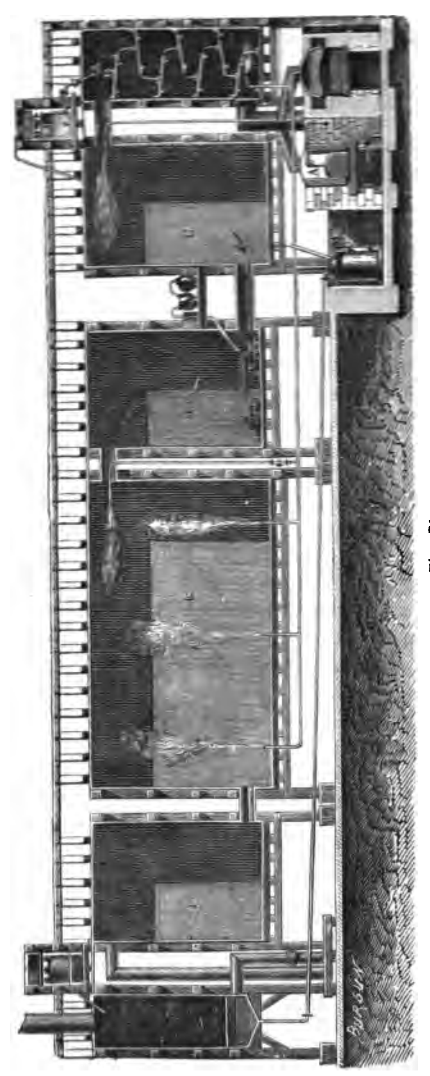


Fig. 71.

D, chambre où de l'acide nitrique, venant de bonbonnes extérieures, tombe en cascades sur des étagères en briques.

E, grande chambre dont le sol est plus bas que celui des autres chambres. Tout l'acide formé s'y accumule. La réaction y est très vive, et les parois s'échauffent.

F, chambre où le refroidissement des gaz a lieu. Il n'y arrive pas de vapeur d'eau.

Les vapeurs passent enfin dans une caisse remplie de coke, où tombe de l'acide sulfurique à 62° (tour de Gay-Lussac), pour absorber l'acide hypoazotique qui n'a pas réagi. Cet acide, saturé de vapeurs nitreuses, est monté ensuite dans la caisse B.

Dans certaines usines il n'y a qu'une ou deux chambres.

Aujourd'hui l'on n'emploie plus le soufre que lorsqu'on veut obtenir de l'acide sulfurique relativement pur pour les labora-

toires et pour certains usages spéciaux; les pyrites lui sont substituées, et presque partout ce sont les pyrites de fer. Cette dernière matière se rencontre abondamment en France, seulement un grand nombre n'ont pas de valeur industrielle parce que leur richesse en soufre est trop faible; la fabrication s'adresse à deux groupes de gisements principaux, celui du Rhône ou de Saint-Bel dont le minerai contient de 45 à 53 pour 100 de soufre et celui du Gard et de l'Ardèche dont la teneur en soufre oscille entre 40 et 50 p. 100.

L'Angleterre traite des pyrites d'Espagne qui renferment 2 à 4 p. 100 de cuivre, de l'argent et même de l'or.

Plusieurs usines françaises viennent de monter un four, imaginé par M. Malétra, dans lequel on ne brûle que de la pyrite en poudre. Il se compose de six plateaux, en terre réfractaire, horizontaux, disposés par étages. Le four étant en feu, la pyrite fraîche placée sur la dalle supérieure s'échauffe, puis s'allume; au bout d'un temps déterminé, on fait tomber cette matière sur la tablette suivante, ce qui est facile, parce que le plateau supérieur n'a pas la profondeur du foyer. Au contraire, la seconde dalle s'appuie sur la paroi postérieure du four, mais on a ménagé un certain espace libre entre l'extrémité antérieure de cette tablette et la paroi de devant du four, de telle sorte que c'est par l'avant que l'ouvrier fait tomber la poudre sur la troisième tablette, et ainsi de suite. Moyennant cette disposition, la poudre est si parfaitement oxydée quand elle tombe du dernier gradin dans le cendrier qu'elle ne renferme plus que 0,6 à 0,8 de soufre et qu'on s'en sert comme minerai de fer.

Le produit du grillage des pyrites espagnoles, qui sont employées en Angleterre, est régulièrement traité dans des usines spéciales pour cuivre, argent et quelquefois pour or.

Aujourd'hui les grandes usines ont, depuis trois ou quatre ans, adjoint à leurs appareils de Gay-Lussac les tours de Glover qui en sont le complément indispensable. Cette tour est une haute colonne, formée de lames de plomb, doublées par des pierres siliceuses, et remplie de fragments de matériaux de même nature. Sa partie supérieure est munie d'un distributeur, où l'on fait arriver en proportions régulières, l'acide sulfurique nitreux de la tour de Gay-Lussac, la majeure partie de l'acide des chambres, et même, dans plusieurs usines, l'acide nitrique destiné à l'oxydation. A la partie inférieure s'écoule l'acide dénitrifié et concentré, et pénètrent les gaz des fours à pyrites qui sont à une température élevée. Cet appareil joue donc

un rôle multiple qui consiste à refroidir économiquement les gaz, en arrêtant la majeure partie des poussières, à dénitrifier l'acide de la tour Gay-Lussac, à recevoir et à transporter aux chambres les produits nitrés, à concentrer de 48° ou 50° l'acide des chambres jusqu'à 58° ou 60°, et à faire pénétrer dans les chambres la vapeur d'eau enlevée à l'acide, en économisant ainsi celle des générateurs et par suite, en diminuant la dépense de combustible.

L'acide écoulé est recueilli dans de vastes bassins en plomb où les poussières entraînées se déposent.

L'introduction de l'acide nitrique dans les chambres par la tour de Glover n'est pas générale. En Angleterre on emploie surtout les vases de fonte où l'on introduit le nitrate de soude; on verse peu à peu l'acide sulfurique, et on place les marmites, non plus dans le four à soufre, mais dans les carnaux de ce four, ou même dans un petit foyer spécial.

La théorie ayant établi que l'acide sulfureux attaque énergiquement le bioxyde d'azote pour le transformer en protoxyde d'azote et même en azote qui sont incapables de se réoxyde on avait annoncé que l'emploi de la tour de Glover entra nait une dépense plus grande d'acide azotique. La pratique courante et les essais dans la tour de Glover n'ont nullement confirmé ces craintes, et l'explication en est simple : cette réduction n'a lieu qu'à une température élevée qui n'est pas atteinte dans les régions supérieures de l'appareil Glover où s'opère la dénitrification par l'acide sulfureux, et, de plus il s'y trouve un excès d'air qui s'oppose à ce que le bioxyde d'azote puisse y subsister.

En raison de ces perfectionnements on a pour moins de 9 francs 100 kilogrammes d'acide sulfurique délayé dans beaucoup d'eau. En effet, il se condense sur le sol des chambres de l'acide qui est nécessairement étendu, puisque la vapeur d'eau doit être abondamment injectée dans l'appareil.

L'Angleterre a consommé en 1877 au moins 800,000 tonnes d'acide sulfurique et la France a atteint 256,000 tonnes.

70. **Purification.** — L'acide des chambres marque 52° au pèse-acide de Baumé. On le concentre jusqu'à 60° dans des bassines en plomb, mais on ne peut pas pousser plus loin l'opération, parce que l'acide à ce degré attaque le plomb.

On fabrique pour certains usages de l'acide plus concentré marquant 66° au pèse Baumé; à cet effet, on chauffe l'acide précédent dans des alambics en platine, de façon à enlever par distillation l'eau excédante.

MM. Faure et Kessler remplacent l'alambic en platine très dispendieux par une capsule de ce métal recouverte d'un chapiteau en plomb, réuni à un serpentin de ce métal. L'acide sulfurique concentré sort par un tube en platine disposé à une hauteur convenable dans le fond de la capsule.

L'acide à 52° contient 69,3 p. 100 d'SO^3HO,
— 60° — 83,3 — —

L'acide à 66° est un liquide oléagineux (huile de vitriol), incolore, qui bout à 325°, qui se solidifie à — 34° et dont la densité est 1,84.

M. Marignac a montré que cet acide n'est pas monohydraté comme on le supposait, mais qu'il renferme un douzième d'équivalent d'eau en plus. Si on ajoute à cet acide un peu d'anhydride sulfurique et qu'on refroidisse ce mélange au-dessous de 0°, puis qu'on décante le liquide, on obtient l'acide monohydraté pur qui bout à 338°, et qui se solidifie à — 10°,5.

L'acide du commerce renferme souvent des produits nitreux, du sulfate de plomb et de l'acide arsénique provenant des arséniures contenus dans les pyrites. On se contente souvent, pour le purifier, de distiller l'acide sulfurique en rejetant les premières portions qui renferment l'eau et les produits nitreux, et en arrêtant la distillation aux trois quarts. Le résidu contient le sulfate de plomb et l'acide arsénique. Comme l'acide sulfurique est très lourd et visqueux, il se produit pendant la distillation des soubresauts dont la violence peut briser l'appareil. On évite ce danger en plaçant dans la cornue quelques fils de platine le long desquels se dégagent les bulles de vapeur, et surtout on chauffe par côté pour que les bulles ne partent pas du fond. On fabrique des grilles disposées de façon à atteindre ce but (*fig.* 72).



Fig. 72.

On enlève les produits nitreux en ajoutant au liquide, avant

de le distiller, un ou deux grammes de sulfate d'ammoniaque :

$$AzH^3 + AzO^3 = 2Az + 4HO.$$

On se débarrassera d'une façon absolue de l'arsenic et du plomb en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré dans l'acide préalablement étendu de deux fois son volume d'eau, et en laissant déposer 24 heures les sulfures d'arsenic et de plomb. On distille alors l'acide après l'avoir décanté, et on rejette les premières parties, qui sont très aqueuses et qui renferment l'hydrogène sulfuré en excès. On peut encore enlever l'arsenic en ajoutant à l'acide 4 ou 5 gr. de bioxyde de manganèse par kilogramme. Il se forme de l'acide arsénique, qui ne passe pas à la distillation.

Dans certaines fabriques on chauffe l'acide des chambres vers 75°, et on y ajoute de l'hyposulfite de baryte; du sulfure d'arsenic et du sulfate de barium se séparent insolubles.

Caractère distinctif.— Pour reconnaître l'acide sulfurique on verse un sel de baryte dans la liqueur étendue. Il se forme un précipité blanc, qui est insoluble *dans les acides* comme dans l'eau.

Composition. — La vapeur d'acide sulfurique dirigée dans un tube porté au rouge se décompose en 2 volumes d'acide sulfureux et 1 volume d'oxygène; ce qui suffit pour établir que la formule la plus simple de ce corps est SO^3 (67 *bis*).

Cet acide forme, comme l'acide sulfureux, avec les bases fortes deux séries de sels. Ainsi l'on connaît :

le sulfate neutre de potasse........	$KOSO^3$
le bisulfate de potasse............	$KOHO,2SO^3$.

Mais le raisonnement que nous avons fait (67 *bis*) conduit à doubler la formule de l'acide sulfurique qui devient S^2O^6, et les deux sels ne forment plus qu'une série avec l'acide :

$2HOS^2O^6$...........	acide libre,
$KOHOS^2O^6$.........	sulfate acide,
$2KOS^2O^6$...........	sulfate neutre au tournesol.

L'acide sulfurique peut être considéré comme dérivant du type de l'eau ainsi que l'acide azotique et les autres acides. Il se forme dans certains cas par double décomposition des éléments de l'eau, avec l'acide chlorosulfurique S^2O^4,Cl^2 (67 *bis*) par exemple.

$$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2HCl$$

$$\left.\begin{matrix}AzO^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix}AzO^4\\K\end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix}AzO^4\\AzO^4\end{matrix}\right\}O^2 \quad \text{dérivés d'une molécule d'eau,} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$ $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^4$ $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ S^2O^4 \end{matrix}\right\} O^4$ dérivés de deux molécules d'eau, $\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$.

Propriétés. — Les traits saillants de son histoire sont l'extrême acidité dont il jouit, et son avidité pour l'eau. Pour donner une idée de son acidité il suffit de dire que cet acide, étendu de mille parties d'eau, communique encore au tournesol la teinte pelure d'oignon. Il se combine aux bases avec une violence si grande que la baryte devient incandescente quand on verse sur elle quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Il attaque le charbon (67), le soufre, le phosphore et les métaux peu oxydables, comme le cuivre et le mercure (67) pour donner de l'acide sulfureux. Avec les métaux très oxydables comme le zinc et le fer, c'est l'eau de l'acide qui est détruite et il se produit de l'hydrogène (25). L'or et le platine ne sont pas attaqués.

Il se combine à l'eau avec violence. S'il y a 5 p. d'acide pour 1. p. d'eau, la température s'élève à 120°. On doit toujours opérer avec lenteur et verser l'acide dans l'eau. La glace fond instantanément par son contact avec cet acide; si l'on n'emploie qu'une petite quantité d'acide, 1 partie pour 4 parties de glace, l'absorption de chaleur produite par la liquéfaction instantanée de la glace est si grande que la température du mélange peut descendre à — 20°; mais si l'on a employé plus d'acide, 4 parties pour 1 de glace, la température s'élève à 90°.

Il décompose, en raison de sa faible volatilité, la plupart des sels et en chasse l'acide; tels sont les carbonates, les nitrates, les chlorures; cette propriété le fait employer pour la préparation de ces acides.

Le bois, l'amidon, le sucre, ne renferment pas d'eau toute formée, mais ils en contiennent les éléments. Jette-t-on des allumettes, de l'amidon, du sucre dans de l'acide sulfurique, ces corps noircissent aussitôt, parce que, l'hydrogène et l'oxygène s'étant fixés sur l'acide, il ne reste plus qu'une matière charbonneuse.

L'acide monohydraté forme des hydrates avec l'eau : ainsi il produit un acide bihydraté qui cristallise en prismes hexagonaux fusibles à 8°,5, et l'on admet l'existence d'un trihydrate parce que le mélange de l'acide sulfurique avec l'eau produit une contraction, et qu'elle est maxima lorsque l'acide et l'eau sont dans le rapport de 1 à 3.

L'acide sulfurique se rencontre rarement en liberté dans la nature. Cependant l'eau du Rio Vinagre et de quelques autres

torrents d'Amérique en renferment plusieurs millièmes. On trouve dans la nature beaucoup de sulfates. Le sulfate de chaux (pierre à plâtre) forme des gisements considérables.

Emplois industriels. — Cet acide est le corps le plus employé dans les laboratoires et dans l'industrie chimique. La fabrication du sel de soude, de l'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique, c'est-à-dire la préparation des trois corps les plus usuels, en exige d'énormes quantités.

Emplois médicaux. — On emploie quelquefois cet acide en boissons rafraîchissantes, et pour combattre les coliques de plomb. M. Velpeau s'en est servi comme caustique; il faisait une pâte épaisse avec cet acide et de la poudre de safran, et il l'étalait sur le point qu'il voulait cautériser : on obtient une escarre qui se détache facilement.

71. **Poisons irritants ou corrosifs.** — L'acide sulfurique, comme les acides en général, fait partie de la classe des poisons corrosifs ou irritants, caractérisés par l'action inflammatoire et destructive qu'ils produisent sur les tissus qu'ils ont rencontrés. Ainsi l'ingestion d'un poison irritant amène une saveur brûlante, une violente douleur à l'épigastre, et une vive irritation des premières voies digestives. Il se déclare des vomissements ordinairement sanguinolents; les matières de ces vomissements, en tombant sur la pierre, y déterminent un bouillonnement d'acide carbonique si le poison est un acide. Aux vomissements succèdent d'atroces coliques, d'abondantes évacuations alvines; le ventre se ballonne et l'urine est à peu près supprimée. Une sueur froide apparaît, le pouls est irrégulier, fréquent, à peine perceptible; la respiration s'embarrasse, et la mort arrive quelquefois dans l'espace de quelques heures.

A l'ouverture du cadavre, on observe une irritation extrême, et une ulcération plus ou moins profonde du canal digestif. Tout autour de la bouche, sur la langue, dans la bouche, sont des taches brunes ou grises et des escarres plus ou moins profondes. Ces mêmes désordres s'observent dans le reste du tube digestif, seulement l'intensité est moindre parce que l'agent a pénétré moins profondément les tissus. Néanmoins il arrive que les parois de l'œsophage et de l'intestin sont complètement perforées; dans tous les cas, elles présentent des taches rougeâtres ou noirâtres qui forment par leur réunion des plaques ulcérées que baigne un liquide noirâtre.

Acides. Les bases constituent des contre-poisons actifs de

l'acide sulfurique et des autres acides. Parmi elles, il faut donner la préférence à la magnésie calcinée et délayée dans l'eau tiède, parce qu'il y aura, outre la neutralisation de l'acide, production de vomissements et d'évacuations alvines.

Faute de magnésie, on emploiera la craie, la cendre de bois, le savon, substances qui agissent par la base qu'elles renferment.

Pour constater la présence de l'acide sulfurique et en général d'un acide, on cherche à reconnaître l'acidité du tube digestif et des matières vomies, par le tournesol, ou par un bicarbonate alcalin; mais il est clair qu'il peut arriver que l'antidote donné ou que l'ammoniaque produite par la putréfaction aient saturé cet acide.

Les fragments du tube digestif, les matières vomies, seront mis à macérer avec de petites quantités d'eau distillée, et cette opération sera répétée trois ou quatre fois. On distille cette liqueur presque à sec en ne dépassant pas 110°. S'il y a de l'acide azotique, on observe des vapeurs rutilantes. Si le résidu se colore en noir et qu'il se dégage de l'acide sulfureux, on avait affaire à l'acide sulfurique, et alors le résidu de la cornue repris par un peu d'eau présente les propriétés de cet acide. Dans le cas de l'acide chlorhydrique la liqueur distillée offre les caractères de cet acide.

Acide sulfurique. On a indiqué beaucoup de méthodes pour reconnaître l'acide sulfurique : en voici quelques-unes. On recueille les matières contenues dans l'estomac et les substances vomies, on coupe en morceaux le tube digestif. On chauffe au bain-marie ces substances avec de l'eau distillée pendant quelques instants, on filtre, puis on lave le résidu avec de l'eau distillée. On réunit les eaux, et on évapore au bain-marie; quand la liqueur est réduite à un très faible volume, on l'abandonne au refroidissement, puis on y ajoute de l'alcool. L'acide sulfurique est dissous par ce liquide; on filtre et on évapore la liqueur pour chasser l'alcool. On ajoute de l'eau sur le résidu; on filtre de nouveau, et on cherche l'acide sulfurique dans la solution. L'alcool a séparé les sulfates de l'acide sulfurique, parce que ces sels sont insolubles dans ce liquide.

On recommande aussi de traiter les liqueurs par du carbonate de baryte précipité qui formerait du sulfate de baryte avec l'acide sulfurique libre sans réagir sur les sulfates solubles de l'économie. J'ai constaté que cette réaction est loin d'être aussi nette qu'on le suppose. Le contact, surtout à chaud, permet

au carbonate de baryte d'attaquer les sulfates solubles. Il faut donc agir à froid, en liqueur très étendue, et se hâter de filtrer.

Le sulfate de baryte formé et l'excès de carbonate de baryte employé restent sur le papier, tandis que les sulfates se trouvent dans la liqueur filtrée. On lave le filtre et on verse sur lui de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique qui enlève le carbonate, de sorte que le sulfate de baryte produit par l'acide sulfurique libre reste seul dans le filtre. On lave celui-ci, on le dessèche, on fait tomber le sulfate dans une petite capsule, on brûle le filtre sur cette capsule, on chauffe dans un moufle ou dans une flamme très chaude, et on prend le poids de ce sulfate de baryte. Ce poids multiplié par 0,343 donne celui de l'acide sulfurique.

Quelquefois, si l'on n'opère pas dans un courant d'air suffisamment actif, le papier du filtre donne du charbon qui réduit un peu de sulfate de baryte à l'état de sulfure de barium. On en est averti par une teinte grise qu'a prise le résidu; il faut alors laisser refroidir la capsule, mouiller le sel avec un peu d'acide sulfurique et griller de nouveau. On a déterminé par un essai préalable quel poids de cendres donne un filtre de même grandeur, et on défalque ce poids.

Nous avons dit que les sulfates étaient dans la liqueur. On pourra doser l'acide sulfurique qu'ils renferment en traitant le liquide par un excès de chlorure de barium qui produira du sulfate de baryte qu'on recueillera comme nous venons de l'indiquer.

Souvent l'acide s'est déversé sur les vêtements et a formé des taches. Pour y déceler l'acide sulfurique on découpe ces taches, on les place dans une capsule avec de l'eau, et on essaye la liqueur avec le tournesol, le carbonate de baryte, etc.

Enfin, on peut dans ces cas divers évaporer la liqueur au bain-marie avec du sucre : il se forme une teinte brune sur les parois de la capsule.

Lorsque les matières suspectes ne présenteront pas de réaction acide, cela peut tenir à ce que les antidotes ont saturé ce corps. On les chauffe dans un creuset de porcelaine, et on fait la même opération sur un poids égal de la chair d'un animal, ou d'aliments analogues à ceux que l'on a à examiner; on broie les résidus avec le quart de leur poids de nitre après s'être assuré que ce sel ne contient pas de sulfate, et on jette dans un creuset rouge, et par petites portions, chacune de ces substances.

On traite le résidu par l'eau, on acidule les liqueurs par l'acide nitrique et on y ajoute du chlorure de barium. On recueille les précipités de sulfate de baryte sur des filtres, on les lave et on les calcine. Si le poids de sulfate fourni par les matières suspectes l'emporte beaucoup sur l'autre et qu'on ait remarqué les caractères et les lésions produites par les acides sur les organes, l'empoisonnement par l'acide sulfurique n'est pas douteux.

AUTRES ACIDES.

L'acide hyposulfureux n'a pas pu être isolé parce que, au moment où l'on traite ses sels par un acide pour le mettre en liberté, il se détruit en soufre et en acide sulfureux :

$$S^2O^2 = S + SO^2.$$

C'est là le caractère distinctif des hyposulfites.

Le seul sel usité est l'hyposulfite de soude; il se produit généralement en faisant bouillir de la fleur de soufre avec du sulfite de soude dissous. L'hyposulfite de soude est employé en photographie pour dissoudre le sel d'argent qui n'a pas été décomposé par la lumière.

L'hyposulfate de manganèse est l'origine de l'acide hyposulfurique. Ce sel s'obtient en effet, mêlé de sulfate de manganèse, lorsqu'on dirige un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant du peroxyde de manganèse en suspension.

$$2SO^2 + MnO^2 = MnOS^2O^5.$$
$$SO^2 + MnO^2 = MnOSO^3.$$

La dissolution de ces deux sels traitée par de la baryte donne du sulfate de baryte et de l'oxyde de manganèse insolubles, et une dissolution d'hyposulfate de baryte, qui, décomposée par l'acide sulfurique, fournit l'acide hyposulfurique.

Cet acide sans importance donne de fort beaux sels qui sont eux-même sans emplois.

Il se distingue des composés précédents en ce que par l'ébullition il se dédouble en acide sulfureux qui se dégage et en acide sulfurique qui reste dans l'eau.

L'acide *hydrosulfureux*, SO^2H, est doué d'un pouvoir réducteur énergique qui permet de l'employer pour doser en quelques instants l'oxygène dans les eaux, et qui lui a valu des applications importantes en teinture et en impression sur

tissus. On le prépare par l'action du zinc sur les sulfites alcalins.

L'acide persulfurique, S^2O^7, est un corps cristallisé, très peu stable. Il se forme dans l'action de l'effluve électrique sur un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux secs; dans l'électrolyse des solutions concentrées d'acide sulfurique; par l'action du bioxyde d'hydrogène sur l'acide sulfurique concentré.

SÉLÉNIUM. TELLURE.

Pour terminer l'étude des corps de cette famille, nous dirons qu'il existe deux corps très semblables au soufre et l'accompagnant souvent dans ses minerais. Ce sont :

Le sélénium, découvert en 1817 par Berzélius dans les pyrites de Fahlun;

Le tellure, trouvé en 1782 par Muller dans des minerais d'or de Transylvanie.

Le sélénium se retire ordinairement des dépôts qui se forment, dans les premières chambres en plomb des fabriques d'acide sulfurique. On les fond avec du nitre : il en résulte du séléniate de potasse qui, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, donne de l'acide sélénieux. Celui-ci est réduit par l'acide sulfureux sous forme d'une poudre rouge. Celle-ci, fondue et refroidie lentement, donne une masse rouge foncée, insoluble dans le sulfure de carbone. Quand on la chauffe vers 90°, sa température s'élève subitement au-dessus de 200°, et on obtient une seconde variété de sélénium, d'un gris métallique, soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable.

Ils fournissent, avec l'hydrogène :
l'acide sélénhydrique SeH et l'acide tellurhydrique TeH. Ces corps sont odorants, vénéneux, et doués des mêmes propriétés et de la même composition que l'acide sulfhydrique.

Ils donnent avec l'oxygène :

un acide sélénieux SeO^2, et un acide sélénique SeO^3,
un acide tellureux TeO^2, et un acide tellurique TeO^3,

analogues par leur composition et par leurs caractères avec l'acide sulfureux et l'acide sulfurique Les séléniates et les tellurates sont isomorphes avec les sulfates.

2e FAMILLE.

CHLORE, BROME, IODE, FLUOR ET LEURS COMBINAISONS.

CHLORE.

De χλωρός, jaune-vert.

Découvert par Scheele en 1774.

Cl = 35,5. Cet équivalent égale 2 volumes.
Densité rapportée à l'air, 2,44. Poids du litre, $3^{gr},15$.
Densité rapportée à l'hydrogène ou poids atomique, 35,5.
Assez facilement liquéfiable, notablement soluble dans l'eau.
Rôle chimique. — Corps très comburant.

72. **État naturel. Préparation.** — Le chlore se rencontre, surtout à l'état de chlorure de sodium, dans l'eau de la mer et dans le sol. On trouve aussi dans la nature des chlorures de potassium, de calcium, de magnésium et d'argent.

Pour le préparer on place dans un ballon en verre (*fig.* 73)

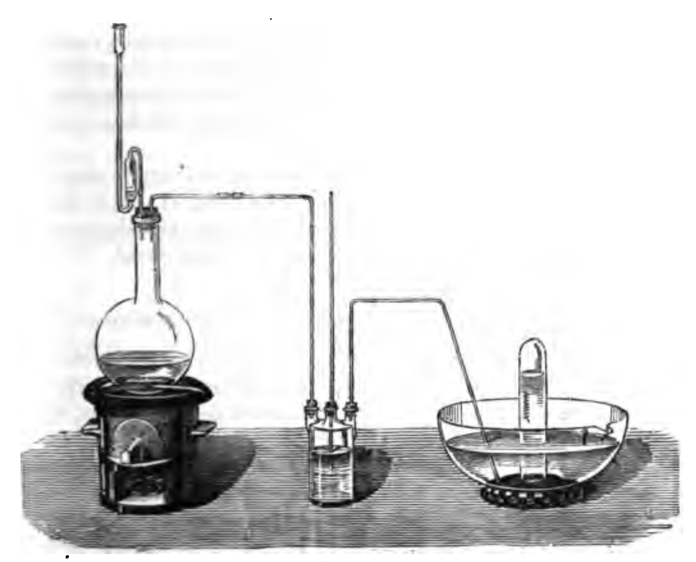


Fig. 73.

muni d'un flacon laveur et d'un tube de dégagement 1 partie de bioxyde de manganèse et 4 parties d'acide chlorhydrique du commerce. On chauffe à peine avec quelques charbons. La liqueur noircit, puis dégage bientôt du chlore en abondance et avec une grande régularité. Il est probable que la liqueur noire contient du bichlorure de manganèse formé en vertu de la réaction :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl^2 + H^2O^2.$$

Si ce corps se forme il se détruit aussitôt, et en réalité la réaction est la suivante :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + Cl + H^2O^2,$$

car il se dégage du chlore et le ballon renferme une solution de protochlorure de manganèse.

Jusqu'à ce jour les résidus de chlorure de manganèse étaient perdus. On a proposé plusieurs procédés pour régénérer le bioxyde. Le suivant, dû à M. Weldon, fournit de bons résultats. Les résidus, saturés par du carbonate de chaux, sont traités par un excès de lait de chaux. On obtient un précipité renfermant du protoxyde de manganèse et de la chaux que l'on soumet à l'action d'un courant d'air forcé jusqu'à ce que le protoxyde se soit suroxygéné. Il en résulte du bioxyde, combiné à une petite quantité de chaux, qu'on lave par décantation, et que l'on attaque à l'état humide par l'acide chlorhydrique.

Ce procédé qui réussit bien est très généralement suivi dans l'industrie.

Autrefois, lorsque l'acide chlorhydrique était rare et cher, on préparait le chlore par le chlorure de sodium et l'acide sulfurique, mais aujourd'hui ce procédé est à peu près abandonné. Il s'exécute dans le même appareil que le précédent, et voici la réaction :

$$MnO^2 + NaCl + 2SO^3HO = MnOSO^3 + NaOSO^3 + H^2O^2 + Cl.$$

En résumé, ce procédé revient au précédent, car le chlorure de sodium attaqué par l'acide sulfurique donne de l'acide chlorhydrique, et s'il ne reste pas du chlorure de manganèse, c'est que le second équivalent d'acide sulfurique le détruit à son tour.

Le chlorure de magnésium qui est un résidu très abondant du traitement de la kaïnite et de la carnallite à Stassfurt (154) peut donner du chlore par son action sur le bioxyde de manganèse.

M. Deacon a fait connaître un procédé très curieux de fa-
cation du chlore.

On imprègne des boulettes d'argile avec du sulfate de cuivre en solution saturée, et on les empile par milliers dans de grandes chambres en briques, chauffées vers 450°, où l'on fait arriver un mélange d'*air* et *d'acide chlorhydrique* déjà chauffé lui-même. Il se forme probablement du chlorure de cuivre, CuCl, qui se décompose ensuite, car on obtient du chlore, et le sulfate de cuivre est régénéré. La fabrication est continue. Ce procédé, d'une exécution difficile, tend plutôt à disparaître qu'à se répandre.

Le chlore peut être recueilli sur l'eau pure si l'on ne craint pas d'en perdre, car il est soluble dans l'eau; mais alors il faut que le vase soit bien rempli et bouché aussitôt. Lorsqu'on se propose d'obtenir du chlore sec, on ne peut pas le recueillir sur le mercure, parce qu'il attaque ce métal. On profite alors de sa grande densité : le gaz lavé et séché est amené dans le fond d'un flacon sec. Au bout de 8 à 10 minutes l'air en a été à peu près totalement expulsé.

Action sur l'économie.— Ce gaz est jaune verdâtre, d'une odeur très suffocante. Il provoque la toux et amène rapidement un violent coryza et une forte oppression que suivraient des crachements de sang si la dose inhalée était un peu forte. Un animal placé dans du chlore très dilué périt en quelques moments. Appliqué sur la peau, il produit une vive démangeaison et une forte rougeur.

On a conseillé d'administrer quelques gouttes d'ammoniaque aux personnes qui en ont respiré. Le mieux est de leur faire inhaler avec de grandes précautions du gaz sulfhydrique, et d'administrer de l'eau sulfureuse et de l'eau albumineuse.

73. **Propriétés.**— Le chlore se dissout facilement dans l'eau, et sa solubilité, contrairement à la règle, croît de 0° à 8°, car

l'eau en dissout 1 vol.,44 à 0°,
— — 3 vol.,07 à 8°.

Ce fait tient à ce que dans ces limites de température il se forme un hydrate, qu'on obtient facilement en dirigeant un courant de chlore dans de l'eau refroidie vers 0° : il se dépose des flocons jaunâtres dont la formule est Cl + 10 HO.

Lorsque l'on comprime rapidement ces cristaux dans du papier et qu'on les introduit dans un tube de Faraday (48), puis qu'on chauffe vers 40° la branche où ils sont enfermés, ils se détruisent et dégagent du gaz chlore, qui, se comprimant lui-même, vient se liquéfier dans l'autre branche sous forme d'un

[illegible] les cris- [illegible] à la [illegible]

[illegible] analogue à [illegible] Ainsi [illegible] le cuivre [illegible] donnent des [illegible] chlore : [illegible] lorsqu'on [illegible] chlore, [illegible] en ré- [illegible] l'hy- [illegible] dans la [illegible] heures ; [illegible] d'une explo- [illegible] et l'hy- [illegible] et [illegible]

[illegible] et con- [illegible] : il en [illegible]

[illegible]

[illegible] lumière [illegible] chlorhy- [illegible] quantité.

[illegible] du chlore [illegible] -même. [illegible] de [illegible] instantané- ment.

[illegible]

[illegible] sulfhydrique [illegible]

[illegible] le chlore [illegible] simplement de [illegible] enlève de l'hydrogène et *substitue* [illegible] équivalents égaux, à l'hydrogène enlevé. Dans [illegible] il se forme de l'acide chlorhydrique.

[illegible] *de substitution*, et c'est là le point capital, con- [illegible] *le type* et les propriétés générales du corps qui leur [illegible] faits ont été découverts par M. Dumas ; ils

l'ont conduit à la théorie des substitutions dont la connaissance a été la cause principale des rapides progrès de la chimie organique.

C'est encore la tendance extrême que le chlore possède à s'unir avec l'hydrogène qui rend compte du rôle de ce corps dans ses deux principaux emplois : la désinfection et la décoloration. Les corps putrides, les miasmes, renferment de l'acide sulfhydrique, de l'ammoniaque et des corps organiques hydrogénés. Les matières colorantes sont également hydrogénées; on suit partout aujourd'hui le conseil de Berthollet, et l'on blanchit le chanvre et le lin au moyen des hypochlorites, et non plus en exposant ces tissus sur les prés pendant un long espace de temps à l'action des agents atmosphériques.

Il suffit d'agiter du vin, de l'indigo, du tournesol, de l'encre ordinaire avec un peu d'eau de chlore pour constater l'efficacité de son pouvoir décolorant. Cette propriété, rapprochée de cette autre que le chlore est inactif sur le charbon, permet d'enlever des taches d'encre ordinaire sur du papier imprimé (le principe colorant de l'encre d'imprimerie est le noir de fumée). Une simple immersion dans l'eau de chlore suffit pour faire disparaître l'écriture ou la tache; mais, comme l'encre contient du fer outre la matière organique, on fera facilement reparaître les caractères en versant une solution de prussiate jaune un peu acidulée, ou de sulfhydrate d'ammoniaque sur le papier décoloré.

Nous verrons bientôt qu'on substitue pour ces usages l'eau de Javel et le chlorure de chaux au chlore libre dont le transport, la conservation et l'emploi sont difficiles.

Le chlore est fabriqué en grandes quantités pour la production de ces chlorures décolorants et désinfectants.

BROME.

De βρῶμος, odeur fétide.

Découvert par M. Balard en 1826.

Br = 80. Cet équivalent représente 2 vol.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 5,93. Poids du litre 6gr,97.
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène ou poids atomique, 80.
Bout à + 63°, se solidifie à — 7°.

Rôle chimique. — Le brome présente des propriétés moyennes de celles du chlore et de l'iode.

IODE.

D'ἰώδης, violet.

Découvert par Courtois en 1811, étudié par Gay-Lussac en 1813.

I = 127. Cet équivalent représente 2 volumes.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 8,71. Poids du litre, 11,27.
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène ou poids atomique, 127.
Fond à 107°, bout à 175°.
Rôle chimique. — L'iode se comporte comme du brome affaibli.

74. **État naturel. Préparation.**— Ces deux corps accompagnent le plus ordinairement le chlore. On les rencontre notamment dans l'eau de mer. Le bromure, l'iodure et le chlorure d'argent sont unis dans les mines d'argent du Mexique.

L'eau de la mer Morte renferme près de 3 grammes de bromures par litre.

L'iode a été trouvé à doses extrêmement faibles dans les eaux douces, dans les plantes fluviales, dans l'air lui-même et dans l'eau de pluie (M. Chatin). On l'a rencontré aussi dans les houilles, dans les aérolithes. Il est le principe actif de certaines eaux minérales, et l'eau de Saxon (Valais) contient de l'iode libre et des iodures en proportion assez forte.

Il est des plantes marines, les fucus (*varechs*), qui fixent en forte proportion dans leurs tissus les minimes quantités de bromure et d'iodure de potassium que recèle l'eau de mer.

L'extraction de l'iode des varechs se fait sur les côtes de Bretagne et d'Écosse.

Ordinairement, dans notre pays, les fucus séchés sur la côte y sont incinérés dans des fosses, et la cendre (soude de varech) est portée à l'usine.

Beaucoup d'iodure est entraîné par l'eau des pluies, et beaucoup d'iode est volatilisé pendant l'incinération.

On a fait un grand nombre de tentatives pour substituer à ce procédé barbare des méthodes plus perfectionnées. On a monté sur la côte des fourneaux où on utilisait la chaleur de combustion du varech pour dessécher d'autre varech.

On essaie de distiller la plante dans un courant de gaz produit par sa destruction, en réglant la quantité d'air, et l'arrivée de la plante : il se condense des eaux ammoniacales

et du goudron, et il se dégage des gaz qu'on mélange à de l'air et qu'on enflamme pour dessécher et brûler du varech.

Dans une autre usine, on laisse fermenter la plante, et on recueille un liquide riche en sels qu'on évapore et qui produit un sel qu'on réunit à celui qui résulte de la calcination du varech.

Cette calcination est exécutée dans des fours très élevés où le varech descend successivement sur plusieurs grillages, de façon à tomber sur le foyer, assez sec pour se réduire en cendres.

En Écosse, on distille le varech.

La soude brute obtenue par l'un ou l'autre de ces procédés est traitée par l'eau méthodiquement, et les liqueurs sont évaporées. Il en résulte une cristallisation de sulfates et chlorures alcalins, tandis que le bromure et l'iodure se concentrent dans l'eau mère.

On fait bouillir cette liqueur avec un léger excès d'acide sulfurique pour décomposer les sulfures et les sulfites ; on laisse reposer la solution, on la décante, et on en précipite le brome et l'iode par du chlore libre ou par un mélange donnant du chlore, tel que le chlorure de chaux et un acide.

Dans certaines usines on distille l'eau mère avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

Il est nécessaire de ne pas employer le chlore en excès parce qu'il se formerait du chlorure d'iode et de l'acide iodique; aussi détermine-t-on par un essai préalable la quantité de chlore qu'on doit faire intervenir.

L'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses est un bon agent de précipitation par ce qu'un excès n'attaque pas l'iode et ne précipite pas le brome.

On a recommandé aussi de chauffer les eaux mères avec du perchlorure de fer; cette réaction, qui réussit parfaitement pour déceler de petites quantités d'iode dans une liqueur, repose sur la réaction suivante :

$$Fe^2Cl^3 + NaI = 2FeCl + NaCl + I.$$

Quel que soit le procédé suivi, on décante la liqueur, on lave l'iode, on le dessèche, et on le distille au bain de sable dans des cornues en grès (*fig.* 74).

Si la liqueur contient du bromure exploitable, elle est traitée dans des cornues en verre par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique. Le brome distille dans le

récipient; on le lave avec un peu d'eau, puis on l'enferme rapidement, car il est très volatil :

$$KBr + MnO^2 + 2SO^3HO = KOSO^3 + MnOSO^3 + 2HO + Br.$$

L'eau mère de certaines salines, et celles qui proviennent du traitement de la carnallite (154) à Stassfurt sont exploitées pour le brome. On traite la liqueur par de l'acide sulfurique qui

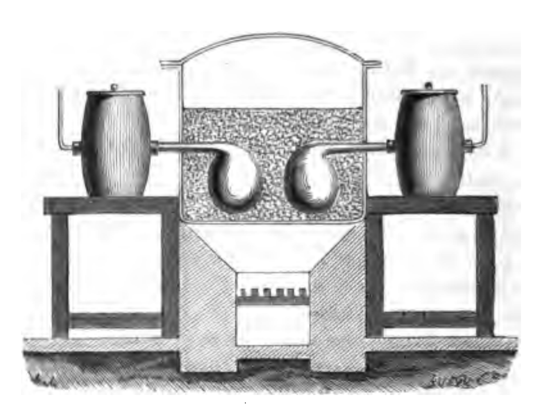


Fig. 74.

dégage de l'acide chlorhydrique en entraînant probablement une perte de brome; par le refroidissement il se sépare des sulfates. L'eau mère est distillée avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique : le brome qui distille est condensé dans des vases refroidis, ou dans une lessive de soude; dans ce dernier cas il se forme un mélange de bromure et de bromate qui, calciné, fournit du bromure pur.

On distille aussi ces eaux mères avec du bichromate de potasse et de l'acide chlorhydrique; le brome qui passe est absorbé par des copeaux de fer placés dans un vase en terre, et le bromure de fer est ensuite transformé en bromure de potassium.

Les exploitations d'iode en Bretagne et en Écosse sont dans le plus triste état par suite de la présence de l'iode dans le *caliche* (nitrate de soude) du Pérou et du Chili. L'iode s'y trouve à l'état d'iodate. Les eaux mères qui ont déposé ce nitrate sont acidulées, soumises à un courant d'acide sulfureux qui réduit l'acide iodique, et précipitées par du sulfate de cuivre. L'io-

dure de cuivre, mis en suspension dans de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, est soumis à un courant d'hydrogène sulfuré qui forme du sulfure de cuivre qu'on lave, et de l'acide iodhydrique qu'on change en iodure en le saturant par du carbonate de potasse.

La quantité considérable d'iode et d'iodures produite au Chili a fait tomber à 20 fr. le kilog. en 1876 l'iode qui s'est un peu relevé aujourd'hui.

La découverte dans l'Ohio et la Pensylvanie d'eaux mères de salines très riches en bromure a arrêté l'extraction du bromure des soudes de varechs, et considérablement diminué sa fabrication à Stassfurt. Il arrive d'Amérique à l'état de bromure de fer contenant 65 p. 100 de brome.

Le brome renferme quelquefois de l'iode, du chlore et des composés nitreux. Nous allons donner plus loin avec détail le moyen de découvrir les deux premiers corps. Pour reconnaître les composés nitreux, on dissout le brome dans une solution de potasse étendue, et on verse dans cette liqueur du sulfate d'argent légèrement acidulé; le bromure d'argent se précipite et la liqueur retient du nitrate que l'on peut déceler par les moyens indiqués (61).

75. **Propriétés.** — Le brome est un liquide rouge foncé, d'une odeur irritante, attaquant violemment les organes respiratoires. Il est très lourd, car sa densité est sensiblement trois fois plus forte que celle de l'eau. Il émet d'abondantes vapeurs à la température ordinaire.

Vers 0° il forme un hydrate avec l'eau. L'eau en dissout environ le trentième de son poids. Il est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther; ce dernier l'enlève à l'eau par l'agitation, et c'est ainsi que M. Balard l'a isolé. Le sulfure de carbone, le chloroforme, le dissolvent en prenant une teinte rouge très sensible.

Le chlore décompose les bromures,

$$Cl + KBr = KCl + Br.$$

Le brome décompose les iodures,

$$Br + KI = KBr + I.$$

L'iode cristallise en paillettes grises à l'aspect métallique. Il teint la peau en jaune, mais une solution alcaline enlève cette tache. Il est presque cinq fois aussi lourd que l'eau (4,95). Il émet dès la température ordinaire des vapeurs sensibles, et

c'est là le point de départ du daguerréotype : on exposait une plaque argentée au-dessus d'un vase contenant de l'iode.

Sa vapeur a une teinte violette d'une richesse extrême.

L'eau en dissout $\frac{1}{7000}$ et se colore légèrement en jaune. L'eau contenant un iodure en dissout beaucoup plus et se teint en brun. L'iode est beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Des traces de ce corps suffisent pour donner une teinte améthyste superbe à du sulfure de carbone, à du chloroforme ou à de la benzine : ainsi, quand on étend d'eau la solution d'iode jusqu'à ce que la liqueur soit à peu près incolore et qu'on agite avec ce liquide une goutte des corps précédents, elle se colore très manifestement. Ces réactions sont encore moins sensibles que celle de l'empois ou de la solution d'amidon; un millionième d'iode *libre* colore l'amidon en bleu violacé. A 70° ou 80° la coloration s'efface pour reparaître par le refroidissement. L'iode combiné ne colore pas l'amidon : si à une solution d'iodure de potassium contenant de l'amidon on ajoute du chlore, du brome, de l'ozone, ou mieux de l'acide azotique chargé de vapeurs nitreuses, la coloration bleue se développe instantanément.

L'iode possède les propriétés générales du chlore et du brome. Il est plus électro-positif qu'eux; il est chassé par eux de ses combinaisons avec les corps électro-négatifs, l'hydrogène et les métaux. Inversement, l'iode chasse le chlore et le brome de leurs combinaisons avec l'oxygène.

L'iode est souvent falsifié : il doit se volatiliser sans résidu et se dissoudre totalement dans l'alcool et dans les solutions alcalines. Pressé dans du papier buvard, il ne doit pas laisser de traces d'eau.

Le chlore et les chlorures, le brome et les bromures, l'iode et les iodures, précipitent par les sels de plomb et d'argent.

Les précipités d'argent sont caractéristiques. Le chlorure d'argent est blanc, soluble dans l'ammoniaque. Le bromure d'argent est blanc jaunâtre, peu soluble dans l'ammoniaque. L'iodure d'argent est jaune, insoluble dans l'ammoniaque. Tous trois se colorent à la lumière, sont insolubles dans l'acide nitrique et solubles dans l'hyposulfite de soude.

76. **Emplois médicaux de l'iode.** — L'iode est un médicament d'une grande activité. Dans quelques cas, à très petite dose, il agit comme reconstituant; mais en général il exerce des modifications profondes dans l'économie, et il doit être classé parmi les altérants. Il est d'une efficacité incontesta-

ble et supérieure dans les maladies scrofuleuses et syphilitiques.

L'action prolongée de l'iode sur la peau produit une irritation, puis une corrosion. Il détermine l'inflammation des membranes muqueuses et séreuses, et il amène une excitation générale.

Son ingestion longtemps continuée produit des palpitations, des accidents nerveux et un amaigrissement très grand.

A haute dose l'iode est vénéneux. D'après Orfila, 4 grammes suffisent pour tuer un chien, mais à la condition de lier l'œsophage car sans cette précaution l'animal vomit le poison.

C'est Coindet de Genève qui, le premier, émit l'idée que les éponges doivent leur efficacité dans le traitement du goître à l'iodure qu'elles renferment, et ce fut lui qui introduisit la teinture d'iode dans la thérapeutique. Le succès encouragea ses essais, et aujourd'hui l'iode est l'agent résolutif le plus employé.

Lorsque l'iode est libre ou simplement dissous, il est très irritant, doué d'une saveur et d'une odeur désagréables. Lorsqu'il est combiné à un corps comme le potassium, ou les autres métaux, il n'a pas d'action irritante, et sa saveur et son odeur sont masquées; aussi l'emploie-t-on le plus ordinairement à l'état de combinaison.

Les principales préparations iodées sont : l'eau iodée, la teinture d'iode, la pommade à l'iode, la glycérine iodée.

On emploie encore un sirop d'iode, l'iodure d'amidon, un sirop d'iodure d'amidon, l'huile iodée, etc. Ce dernier médicament a été imaginé lorsque l'on a eu constaté les propriétés thérapeutiques de l'huile de foie de morue, de raie, etc., et reconnu la présence de l'iode dans ces substances. On fit d'abord usage d'une simple dissolution d'iode dans l'huile; MM. Personne et Deschamps pensèrent avec juste raison qu'on obtiendrait un effet plus certain et surtout plus semblable à celui de l'huile de foie de morue en formant une huile dans laquelle l'iode serait combiné. M. Berthé a modifié ce procédé. Il y ajoute une faible proportion de phosphore, substance qui se trouve également dans l'huile naturelle.

Le brome possède une action analogue à celle de l'iode; on s'en est servi pour le traitement des maladies scrofuleuses, du croup et de l'angine couenneuse; on emploie de l'eau bromée. Il a une action corrosive énergique, aussi l'a-t-on proposé pour combattre les effets de la morsure des animaux venimeux. Il détruit même le *curare*. Le bromure de potassium est un mé-

dicament très souvent usité aujourd'hui dans les affections nerveuses.

L'industrie des couleurs dérivées de la houille a consommé beaucoup d'iode et de brome. Elle en emploie moins d'année en année.

77. **Dosage du chlore, du brome et de l'iode.** — 1° *Chlore seul.* — Si le chlore est à l'état de liberté ou à l'état d'hypochlorite et de chlorure décolorant, on détermine le titre du chlore par l'essai chlorométrique (165).

Si le chlore est à l'état de chlorure d'un métal, on acidule la liqueur par l'acide nitrique et on y verse du nitrate d'argent tant qu'il se forme un précipité. On lave le précipité dans un verre par décantation jusqu'à ce qu'un peu de l'eau du lavage ne laisse pas de résidu appréciable par l'évaporation à sec. On transvase le précipité dans une petite capsule de porcelaine tarée en rajoutant de l'eau dans le verre pour entraîner dans la capsule les dernières portions de chlorure. On décante l'eau, on chauffe la capsule dans une étuve pour dessécher le chlorure, on la porte quelques instants à une température élevée pour fondre ce chlorure, puis on pèse la capsule. L'augmentation de son poids indique la quantité de chlorure d'argent. Pour avoir la quantité de chlore il n'y a qu'à multiplier le poids de chlorure d'argent par 0,247. Il faut faire toutes ces opérations à l'abri d'une lumière un peu vive ou mieux dans l'obscurité.

On peut facilement doser le chlore par les liqueurs titrées dans des solutions non acides. A cet effet, on dissout un poids déterminé du chlorure dans de l'eau distillée, on y ajoute quelques gouttes d'une dissolution de chromate neutre de potasse, on rend la liqueur à peine alcaline si elle ne l'est pas au moyen de carbonate de soude, puis on y verse une dissolution titrée d'azotate d'argent jusqu'à ce qu'il se manifeste une coloration rouge. L'argent précipite d'abord tout le chlore, et il n'agit sur l'acide chromique que lorsque le chlore a été totalement enlevé. Comme le chromate d'argent est d'un rouge très accusé, cette couleur permet de saisir le moment où l'argent a décomposé tout le chlorure.

La quantité de liqueur d'argent consommée fait connaître la quantité de chlore qui était dans le poids de matière sur lequel on a opéré.

2° *Dosage du brome seul.* — Le dosage du brome dans les bromures se fait comme celui du chlore dans les chlorures.

3° *Dosage de l'eau contenue dans l'iode libre.* — On met 15 à 20 gr. de mercure dans un mortier d'agate, on y ajoute 1 à 2 gr. d'iode, puis on tare exactement ce mortier avec son pilon.

On broie alors les deux matières tant qu'on aperçoit et qu'on sent de l'iode, puis on chauffe quelque temps à l'étuve, ou même au bain-marie. On porte de nouveau le mortier sur la balance et la différence de poids fait connaître la quantité d'eau.

4° *Dosage de l'iode seul.* — Supposons que l'iode soit à l'état de liberté. On dissout un poids connu de cet iode dans une solution d'iodure de potassium, puis on y verse peu à peu une dissolution normale titrée et étendue d'acide sulfureux de façon à décolorer la solution iodurée brune. On note le nombre de centimètres cubes consommés. Il est clair alors que l'on a employé trop d'acide sulfureux; on ajoute de l'amidon à la liqueur, on y verse peu à peu une solution titrée d'iode, et on s'arrête juste au moment où la liqueur se colore. On a alors tous les éléments pour déterminer la quantité d'iode qui était dans le poids de matière employée, car il s'est produit,

$$HO + SO^2 + I = SO^3 + HI.$$

On remplace avec avantage la solution sulfureuse, qui est très altérable, par une dissolution titrée d'hyposulfite de soude, mais il faut se rappeler que deux équivalents de ce sel sont nécessaires pour attaquer un équivalent d'iode.

$$I + 2(NaOS^2O^2) = NaI + NaOS^4O^5.$$

On fait d'ordinaire la liqueur titrée en prenant 24 gr. 3 d'hyposulfite cristallisé que l'on dissout dans l'eau pure de façon à en faire un litre.

La liqueur contenant l'iode est mise dans un verre. Si l'iode est à l'état solide, on le dissout dans de l'iodure de potassium, et on en fait environ 150 cent. cub. On ajoute de l'amidon à ce liquide et on verse peu à peu, en agitant, l'hyposulfite jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse. Chaque cent. cub. de la liqueur titrée représente 0 gr., 0127 d'iode.

Pour doser l'iode se trouvant à l'état d'iodure alcalin dans une liqueur sans chlorure ni bromure, on peut opérer par les sels d'argent comme pour doser le chlore et le brome. Souvent ce procédé n'est pas praticable, parce que la liqueur contient d'autres matières précipitables par le nitrate d'argent; on le précipite alors à l'état d'iodure de palladium. A cet effet on verse dans la liqueur du nitrate de palladium, il se

forme un précipité brun d'iodure de palladium PdI qu'on lave à l'eau, puis avec un mélange d'alcool et d'éther, qu'on sèche et que l'on calcine. On pèse le résidu, qui est du palladium, et comme on sait que l'iodure de palladium est formé de 127 d'iode pour 53 de palladium, on en déduit le poids d'iode qui était dans la solution.

On reconnaît de petites quantités d'iode au moyen du perchlorure de fer. On place la liqueur dans un petit tube, on y ajoute un peu de perchlorure de fer et on chauffe légèrement. L'iode se dégage : on reconnaît sa présence en suspendant au milieu du tube un papier amidonné qui bleuit aussitôt. Si l'on distille, l'iode passe dans les premières portions et s'y est concentré.

Ce procédé, découvert par M. Bouis, permet de reconnaître l'iode dans les eaux minérales directement sans les évaporer, dans quelques gouttes de l'urine d'une personne soumise à un traitement iodé, dans les cendres des crucifères, etc. Les bromures ne sont pas attaqués par le perchlorure de fer.

On reconnaîtra sans difficulté la présence de l'iode dans une liqueur, même en présence d'une grande quantité de chlore, par la méthode suivante. Prenons de l'encre, par exemple, ajoutons-y un peu d'iodure de potassium et proposons-nous de trouver l'iode. On décolorera l'encre par du chlore, on versera de l'amidon dans la liqueur, puis on y ajoutera lentement une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique. Bientôt la couleur bleue de l'amidon apparaîtra.

5° *Chlore et brome réunis.* — On précipite ces deux corps ensemble par du nitrate d'argent, on lave, on dessèche ce précipité mixte de chlorure et de bromure, et on le pèse, en prenant les précautions indiquées (1°). On place un poids connu de ce précipité dans un tube en verre vert pesé placé horizontalement, on chauffe avec une lampe à alcool ou à gaz et on y fait passer un courant de chlore sec. Le brome est chassé et remplacé par du chlore. Comme on sait que 35,5 de chlore se substituent à 80 de brome, on en déduit sans difficulté la quantité de brome qui était dans le précipité mixte de chlorure et de bromure d'argent en pesant de nouveau le tube. On aura le poids du brome en multipliant par 1,798 la perte de poids qu'a éprouvé le mélange. En effet, le brome chassé est à la perte de poids comme 80 : 80 — 35,5.

6° *Chlore et iode réunis.* — On précipite les deux corps par le nitrate d'argent, dans une moitié de la liqueur, en opérant

avec les précautions indiquées (1°), et on prend le poids de chlorure et d'iodure d'argent réunis.

Dans la deuxième moitié de la liqueur, on dose l'iode par le nitrate de palladium (3°). On peut alors calculer la quantité de chlore.

7° *Brome et iode réunis.* — On précipite les deux corps par le nitrate d'argent dans une moitié de la liqueur, et on prend le poids du bromure et de l'iodure réunis en opérant avec les précautions indiquées (1°). On ajoute à l'autre portion de la liqueur une solution de chlorure alcalin, puis du nitrate de palladium, ou mieux du chlorure de palladium, parce que l'azotate de palladium seul précipiterait un peu de brome. Le brome n'est pas précipité par le sel de palladium en présence des chlorures alcalins.

Pour reconnaître la présence d'un bromure dans un iodure, on met dans le fond d'un tube bouché 1 à 2 c.c. de chloroforme, et la liqueur à essayer. On additionne le mélange de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on y verse, goutte à goutte et en agitant, une solution étendue d'eau de Javel ou de chlorure de chaux : le chloroforme se colore en rose violacé par l'action de l'iode, puis cette couleur disparaît par l'excès de chlore; le chloroforme reste finalement teinté de jaune rougeâtre s'il y a du brome.

8° *Chlore, brome, iode réunis.* — On dose l'iode par l'azotate de palladium, et l'on a une liqueur où l'on dose le chlore et le brome par la méthode indiquée (5°), mais auparavant on doit chasser l'excès du sel de palladium employé. A cet effet on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, on sépare le précipité de sulfure de palladium, et on ajoute à la liqueur quelques gouttes de perchlorure de fer qui décomposent l'excès d'acide sulfhydrique. On filtre de nouveau la liqueur et on y dose le chlore et le brome.

COMBINAISONS DU CHLORE, DU BROME, DE L'IODE, AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE CHLORHYDRIQUE.

SYNONYMES : Acide muriatique, esprit de sel.

Découvert dès les premiers temps de l'alchimie, analysé par Davy.
HCL = 36,5. Cet équivalent représente 4 vol.
Densité rapportée à l'air, 1,247. Poids du litre, 1gr,612.
Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 36,5.
Liquéfiable sous 40 atmosphères environ. Non solidifiable.
Rôle chimique. — Très acide, non oxydant.

78. **État naturel. Préparation.** — Ce gaz se trouve quelquefois parmi les produits gazeux des volcans. L'eau d'un torrent des Andes, nommé le Rio Vinagre en raison de son acidité, en contient plusieurs millièmes à l'état de liberté.

On le prépare en traitant le chlorure de sodium, ou tout autre chlorure pouvant donner naissance à une base forte, par l'acide sulfurique concentré.

$$\begin{cases} NaCl + SO^3HO = NaO,SO^3 + HCl. \\ 2NaCl + S^2H^2O^8 = S^2Na^2O^8 + 2HCl. \end{cases}$$

Cette opération se fait dans un petit ballon communiquant par un tube avec la cuve à mercure; le sel doit être employé à l'état fondu et en gros fragments pour éviter le boursouflement.

Lorsqu'on se propose d'obtenir la dissolution, on se sert de sel cristallisé ou décrépité, et l'on fait usage de l'appareil de Woulf ordinaire. Le mieux est de ne pas faire plonger au fond du liquide les tubes qui amènent le gaz, parce que cette solution, étant plus lourde que l'eau, tombe sans cesse au fond; il faut refroidir les flacons. Le volume de l'eau augmente considérablement parce que la quantité de gaz dissoute est très forte. Dans les arts on opère comme pour l'acide nitrique (59). Le sel qui sert à cet usage est dégrevé de droits; aussi le dénature-t-on avec une matière goudronneuse avant de le livrer aux fabricants, afin que ce sel ne puisse pas servir à l'alimentation.

Voici, d'après Kolb, quelques données sur la composition des solutions de ce gaz à la température de 15°.

Densités.	Degrés à l'aréomètre de Baumé.	Quantités d'acide réel pour 100.
1,21	25,0	42,4
1,19	23,0	37,9
1,17	21,0	33,8
1,15	19,0	30,2
1,13	17,0	26,6
1,11	14,0	21,5
1,09	12,0	18,1
1,07	9,5	14,0
1,05	7,0	10,4

79. **Propriétés.** — Ce gaz est incolore, d'une saveur très acide, d'une odeur très piquante. Il provoque la toux, et il est extrêmement acide.

L'eau en dissout 480 volumes à 0°; une éprouvette de ce gaz que l'on met subitement en contact avec l'eau se remplit de ce liquide avec une telle rapidité que le choc brise d'ordinaire le vase. Il répand à l'air d'abondantes fumées dues à la combinaison du gaz avec l'humidité de l'air. La solution concentrée de ce corps soumise à la distillation fournit d'abord plus de gaz que d'eau. La température monte peu à peu à 110°, et à partir de ce moment il distille un liquide de composition constante, dont la densité est 1,10, et qui correspond à l'hydrate HCl + 16 HO; mais cet hydrate ne prendrait pas naissance si la distillation s'opérait sous une autre pression que la pression ordinaire.

L'eau saturée d'acide chlorhydrique à 0° a pour densité 1,21; il y a environ 6 équivalents d'eau pour 1 d'acide chlorhydrique. Cette solution, abandonnée à l'air tant qu'elle répand des fumées, a pour densité 1,12, et elle renferme 12 équivalents d'eau.

La chaleur la plus forte, un très grand nombre d'étincelles électriques n'en dissocient qu'une quantité très faible.

Il éteint les corps en combustion. Il ne réagit pas sur les métalloïdes, sauf sur le silicium; cependant il est légèrement décomposé par l'oxygène à une température très élevée. Il attaque les métaux décomposant l'eau pour donner des chlorures :

$$Fe + HCl = FeCl + HO.$$

Si l'on fait agir l'acide chlorhydrique sur une dissolution de soude concentrée, une action vive se déclare, la liqueur s'échauffe, et il se dépose des cristaux de chlorure de sodium.

La réaction est tout à fait analogue à celle qui se manifeste avec l'acide azotique et les autres acides oxygénés. En effet on a :

$$NaHO^2 + HCl = NaCl + H^2O^2.$$
$$NaHO^2 + HAzO^6 = NaAzO^6 + H^2O^2.$$

L'hydrogène de l'un ou de l'autre acide s'est échangé contre le sodium et a formé de l'eau, et l'acide libre, c'est-à-dire le sel d'hydrogène, a fait place au sel de sodium. Quand un sel se forme par l'action d'un acide sur une base, il se produit toujours une simple substitution d'un métal à l'hydrogène. Le chlore (corps simple) joue donc dans l'acide chlorhydrique le même rôle que AzO^6 (corps composé) dans l'acide azotique.

Ajoutons que dans l'exemple précédent et dans tout autre le composé formé par l'hydracide et une base est analogue à celui que produira l'oxacide avec la même base ; on ne peut donc pas séparer les chlorures des sels, les hydracides des oxacides. Berzélius appelait les sels à hydracides des sels *haloïdes*.

En général, il attaque les oxydes pour former les chlorures correspondants. Le bioxyde de manganèse, qui donne du chlore dans cette circonstance, et le bioxyde de barium, qui fournit de l'eau oxygénée, font exception à cette règle (72), (43).

80. **Composition de l'acide chlorhydrique.**— On reconnaît ce corps à son acidité et au précipité qu'il donne avec les sels d'argent (77). Pour déterminer le rapport du chlore et de l'hydrogène dans ce gaz, on le décompose par le sodium et on détermine l'hydrogène restant.



Fig. 75.

L'opération s'exécute très simplement dans une cloche courbe (*fig.* 75), où l'on a fait passer un volume connu du gaz, puis un fragment de sodium. On chauffe légèrement pour que le sodium s'empare du chlore, et après le refroidissement on mesure de nouveau le gaz. Le volume de l'hydrogène produit est la moitié de celui du gaz chlorhydrique.

Si de la densité du gaz chlorhydrique.........	1,247
on retranche la demi-densité de l'hydrogène...	0,034
on obtient le nombre.......................	1,213

qui représente la demi-densité du chlore. Par conséquent :

2 volumes d'hydrogène (équivalent de ce corps) s'unissent à

2 volumes de chlore (équivalent de ce corps) pour former sans condensation 4 volumes de gaz chlorhydrique, et la formule de cet acide est HCl.

Or l'équivalent du chlore pèse................	35,5
celui de l'hydrogène.........................	1
La quantité d'HCl pesant....................	36,5

représente son équivalent, parce que c'est le poids de ce corps qui fait la double décomposition avec le poids 47 de potasse, qui renferme 8 d'oxygène.

On vérifie ce résultat analytique par la synthèse. Du chlore mélangé sur le mercure avec son volume d'hydrogène et abandonné à la lumière diffuse, puis au soleil pour achever la réaction, se change totalement en gaz chlorhydrique. Quand on ouvre le vase sur le mercure, il ne sort pas une bulle de gaz, il ne rentre pas une goutte de mercure, et le liquide est instantanément absorbable par l'eau, ce qui prouve que c'est de l'acide chlorhydrique pur.

Il résulte de ces déterminations et de l'étude de l'eau (36) et de l'ammoniaque (50) que

1 volume de chlore se combine à
1 volume d'hydrogène pour donner

2 volumes d'acide chlorhydrique;

de même que

1 volume d'oxygène s'unit à
2 volumes d'hydrogène pour donner

2 volumes de vapeur d'eau,

et que

1 volume d'azote se combine à
3 volumes d'hydrogène pour donner

2 volumes d'ammoniaque.

Dans le cas de l'ammoniaque il y a une condensation de moitié, dans le cas de l'eau elle est d'un tiers, pour l'acide chlorhydrique elle est nulle.

Ainsi,

	la formule de l'eau HO.................	représente	2	volumes,
	— l'ammoniaque AzH^3......	—	4	—
et	— l'acide chlorhydrique HCl	—	4	—

Gerhardt a montré que les chlorures, bromures, iodures,

sont comparables à l'acide chlorhydrique, et il a fait de cet acide un type dans lequel rentrent tous les chlorures, bromures, iodures minéraux ou organiques. Nous avons montré à plusieurs reprises que les diverses réactions des corps peuvent être expliquées par des substitutions, et que l'action de deux corps simples l'un sur l'autre est explicable par une substitution. C'est pourquoi nous admettrons avec Gerhardt que l'action de l'hydrogène sur les autres corps, sur le chlore par exemple, constitue une double décomposition,

$$\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right.$$

4 vol. 4 vol. 4 vol. 4 vol.

et par suite qu'il conviendrait de doubler l'équivalent de l'hydrogène parce que c'est $H^2 = 4$ vol. qui entre dans les réactions. L'hydrogène, $H^2 = 2$ en poids ou $= 4$ vol., appartiendrait donc au type chlorhydrique. C'est M. Wurtz qui a proposé le premier de réunir en un même groupe l'hydrogène, l'acide chlorhydrique et leurs dérivés mutuels, dont Gerhardt avait fait deux types distincts.

80 *bis*. **Équivalent des corps.** — Nous avons établi (36) qu'il serait rationnel de doubler la formule de l'eau. Lorsque l'on a un moyen chimique direct pour déterminer la formule d'un corps (l'acidité, la basicité par exemple) on observe que la formule à laquelle on est ainsi conduit représente un poids de cette substance qui, *envisagé à l'état gazeux*, occupe un volume double de celui qui est occupé par l'équivalent de l'hydrogène $H = 1$. Comme d'ailleurs $H = 2$ vol. on dit que ces formules correspondent à 4 vol. ou que les équivalents donnés par ces formules représentent 4 vol.

C'est pourquoi, lorsqu'on n'a pas de moyen chimique de déterminer la formule d'un composé volatil, on le *représente par la formule qui correspond à 4 volumes*.

Cet équivalent, représentant 4 volumes, est le poids de la molécule dans la théorie atomique et cette molécule représente dans cette théorie 2 volumes, puisqu'elle occupe le même volume que H^2, qui occupe 2 volumes (36).

La représentation de tous ces faits dans la théorie atomique est très simple (36).

L'expérience montre que l'eau est formée

de 1 volume d'oxygène et
de 2 volumes d'hydrogène,

et que ces trois volumes forment

2 volumes de vapeur d'eau.

La théorie exprime ce résultat avec clarté par la formule

$H^2\Theta$,

qui peint aux yeux la composition de l'eau.

Elle agit de même pour l'ammoniaque; elle lui attribue pour formule

AzH^3,

parce que 2 volumes de ce corps sont formés de

1 volume d'azote et de
3 volumes d'hydrogène.

La même simplicité se retrouve dans la notation de l'acide chlorhydrique. Puisque 2 volumes de ce corps sont formés de

1 volume de chlore et de
1 volume d'hydrogène,

on donne à cet acide la formule

HCl,

qui représente 2 volumes, comme celle de l'ammoniaque, et celle de la vapeur d'eau.

Les atomes du chlore, du brome et de l'iode représentent 1 volume comme ceux de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote.

Le poids moléculaire de l'acide chlorhydrique se confond avec son équivalent.

Acide du commerce. — L'acide du commerce est impur. Il est jauni par du fer, et il contient souvent de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et du chlorure d'arsenic. Pour le purifier on ajoute à la liqueur un peu de bioxyde de manganèse, qui change l'acide sulfureux en acide sulfurique, puis on le met en macération avec du protochlorure d'étain ou mieux avec un peu d'étain. L'arsenic se précipite. On décante la liqueur avec soin ou on la filtre sur de l'amiante, et on la distille après avoir eu soin d'ajouter dans la cornue un fragment d'étain, qui ramène le bichlorure d'étain à l'état de protochlorure d'étain, qui n'est pas volatil.

81. **Son action sur l'économie.** — L'acide chlorhydrique est un poison *corrosif*; à la dose de 15 grammes, il a produit la mort.

Les symptômes et les lésions sont celles qui ont été décrites

(71); seulement, dans le cas de cet acide, on observe toujours sur les lèvres et dans la bouche des taches grisâtres, et la formation de fausses membranes épaisses sur les muqueuses qui ont été touchées par l'acide.

Pour rechercher ce corps, on suit la marche que nous avons indiquée pour l'acide sulfurique, et quand on a isolé l'acide, on essaye son action sur le nitrate d'argent (77).

Il convient de peser le chlorure d'argent et d'opérer comparativement avec des liquides ou des organes d'animaux, car les chlorures alcalins, et l'acide chlorhydrique lui-même, existent dans l'économie : nous verrons que l'acidité du suc gastrique paraît être dûe à cet acide.

M. Bouis a donné le moyen suivant. On passe les matières à travers un linge et du papier lavé à l'acide acétique étendu d'eau, puis on met dans le liquide une lame mince d'or, et on y ajoute quelques fragments de chlorate de potasse. En maintenant le mélange au bain-marie pendant une heure ou deux, l'or est attaqué s'il y a la moindre trace d'acide chlorhydrique libre, et la liqueur brunit en présence du protochlorure d'étain.

L'acide chlorhydrique est rarement employé en médecine. On s'en est servi quelquefois comme caustique, en gargarismes, en bains, en limonades (4 gr. par litre).

L'acide chlorhydrique sert à fabriquer le chlore, l'eau de Javel, le chlorure de chaux, le sel ammoniac, le sel d'étain, etc. On l'emploie pour l'extraction de la gélatine des os.

Eau régale. — L'acide chlorhydrique réagit sur l'acide azotique pour fournir l'eau régale. Ce composé n'est pas un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, parce que ces deux corps s'attaquent mutuellement :

$$AzO^6H + HCl = AzO^4 + Cl + H^2O^2$$

Le principe actif en est le chlore naissant : aussi sert-il à chlorurer les corps rebelles à l'action de l'acide chlorhydrique, tels que l'or et le platine. Comme le chlore est l'agent oxydant par excellence, l'eau régale oxyde énergiquement les corps; l'action de l'acide hypoazotique vient dans certains cas se joindre à celle du chlore.

L'eau régale se fait ordinairement par le mélange

de trois parties d'acide chlorhydrique
et d'une partie d'acide nitrique.

82. **Acides bromhydrique et iodhydrique.** — Ces deux acides présentent la composition et les propriétés de l'acide

chlorhydrique, et l'acide bromhydrique se montre intermédiaire entre les deux autres. Leur solubilité est extrême et croissante du composé chloré au composé iodé; il en est de même de leur aptitude à la liquéfaction. L'acide bromhydrique se liquéfie vers — 65, l'acide iodhydrique vers — 40.

La stabilité va décroissant du corps chloré au corps iodé. L'acide chlorhydrique n'attaque pas le mercure et l'argent, l'acide bromhydrique est décomposé lentement par ces métaux, l'acide iodhydrique est détruit rapidement par ces corps.

Le chlore décompose les deux hydracides du brome et de l'iode; le brome décompose l'acide iodhydrique.

La solution d'acide chlorhydrique est inaltérable à l'air, la solution d'acide bromhydrique se colore un peu par du brome, celle d'acide iodhydrique prend une teinte brune en dissolvant beaucoup d'iode :

$$HI + O = HO + I.$$

On décolore cette solution, et on régénère l'acide iodhydrique en y dirigeant un courant d'acide sulfhydrique,

$$HS + I = HI + S,$$

puis on filtre pour séparer le soufre précipité.

On se sert de cette réaction pour préparer des solutions étendues d'acide bromhydrique et d'acide iodhydrique en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau tenant en suspension du brome et de l'iode. Le soufre formé est séparé par décantation et par filtration.

On ne peut pas préparer ces acides et surtout l'acide de l'iode par un procédé analogue à celui de l'acide chlorhydrique, en traitant l'acide sulfurique par un bromure ou par un iodure, parce que l'acide formé est décomposé par l'acide sulfurique,

$$SO^3HO + HI = 2\,HO + SO^2 + I.$$

On a recours à la décomposition du bromure ou de l'iodure de phosphore par l'eau :

$$PhI^3 + 3\,HO = PhO^3 + 3\,HI.$$

Ces préparations se font très facilement aujourd'hui avec le phosphore rouge (*M. Personne*). Dans une cornue tubulée on met un peu d'eau et du phosphore rouge, puis on y jette de l'iode. Il se forme entre l'iode et le phosphore de l'iodure de phosphore, que l'eau décompose aussitôt. Comme ces gaz attaquent le liège, on soude le tube abducteur au col de la cor-

nue. On recueille le gaz dans un flacon vide plein d'air, ou dans de l'eau si l'on se propose de faire une solution. Avec le phosphore ordinaire l'action est dangereuse par sa violence.

L'acide iodhydrique est devenu entre les mains de M. Berthelot un agent de réduction précieux des corps organiques. L'acide bromhydrique est également très usité dans les recherches de chimie organique.

COMBINAISONS DU CHLORE, DU BROME, DE L'IODE AVEC L'OXYGÈNE, LE SOUFRE, L'AZOTE.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES.

DU CHLORE.	DU BROME.	DE L'IODE.
Acide hypochloreux. ClO	Acide hypobromeux BrO	
— chloreux ..... ClO^3	....	Acide iodeux...... IO^3
— hypochlorique ClO^4	....	— hypoiodique. IO^4
— chlorique..... ClO^5	— bromique.... BrO^5	— iodique..... IO^5
— perchlorique.. ClO^7	— perbromique. BrO^7	— hyperiodique IO^7

Dans la théorie atomique les formules de ces corps sont :

$Cl^2\theta$	$Br^2\theta$	
$Cl^2\theta^3$		$I^2\theta^3$
$Cl^2\theta^4$		$I^2\theta^4$
$Cl^2\theta^5$	$Br^2\theta^5$	$I^2\theta^5$
$Cl^2\theta^7$	$Br^2\theta^7$	$I^2\theta^7$

83. **Acide hypochloreux**, ClO = 2 vol. — Ce corps, découvert par M. Balard, s'obtient en dissolution lorsqu'on agite du chlore avec de l'oxyde rouge de mercure délayé dans un peu d'eau. Il se fait un vide dans le flacon, et l'oxyde se change en oxychlorure..

$$2\,Cl + 2\,HgO = Hg^2OCl + ClO.$$

On le prépare à l'état de pureté par une méthode due à Pelouze, qui consiste à diriger un courant de chlore sec sur de l'oxyde jaune de mercure. Cet oxyde possède la même composition que l'oxyde rouge, mais, comme il a été obtenu par voie humide, il est moins agrégé et il s'attaque sans le concours de l'eau. Le courant de chlore doit être lent. Si l'on dispose à la suite du tube en U, où est l'oxyde, un tube entouré de glace, il se condense dans celui-ci un liquide rouge vermeil bouillant à + 20°. La vapeur de ce corps est jaune ver-

dâtre et douée d'une odeur mixte de chlore et d'iode. L'eau en dissout près de 200 volumes. Sa densité est 2,98.

L'action solaire, une secousse un peu brusque, le détruisent. Au contact de beaucoup de corps, tels que le potassium, l'arsenic, le phosphore, il se décompose et brûle ces substances.

Gay-Lussac, en chauffant ce gaz dans des tubes étroits, est parvenu à le décomposer sans que le tube éclate, et l'analyse des produits formés lui a montré : 1° qu'ils sont formés de deux volumes de chlore et d'un volume d'oxygène ; 2° que ces deux volumes de chlore et ce volume d'oxygène sont condensés au tiers comme l'hydrogène et l'oxygène dans l'eau, c'est-à-dire qu'ils ne forment que deux volumes d'acide hypochloreux.

Ce gaz possède des propriétés oxydantes très remarquables, que l'on ne retrouve ni dans l'oxygène ordinaire ni dans le chlore. Ainsi, il change le sulfure de plomb en sulfate, phénomène que l'ozone et l'eau oxygénée réalisent aussi, et il transforme l'acide oxalique en acide carbonique :

$$C^2O^3 + ClO = C^2O^4 + Cl.$$

En effet, si l'on verse de l'acide hypochloreux dissous dans une solution d'acide oxalique, on voit aussitôt un vif dégagement dû à l'acide carbonique et au chlore. Gay-Lussac a constaté qu'un volume d'acide hypochloreux décolore deux fois plus de matière que le volume de chlore, ce qui revient à dire qu'il décolore deux fois plus que le chlore qu'il renferme. Nous en déduirons ce fait d'une haute importance, que l'acide hypochloreux agit par son oxygène.

Blanchiment. — Depuis longtemps on admet que la décoloration n'est pas due au chlore, mais à l'oxygène naissant qu'il développe en présence de l'eau. M. Kolb a établi que le blanchiment provient d'une absorption d'oxygène par la matière colorante et non pas d'une déshydrogénation de celle-ci. Lorsqu'on soumet du fil sec à l'action du chlore desséché, le fil n'est pas décoloré même sous l'influence du soleil, et de plus il perd toute sa cohésion. Si l'on remplace le chlore par l'acide hypochloreux sec, le tissu est blanchi, mais il est encore désagrégé. On n'observe pas de formation d'eau, par conséquent il n'y a pas déshydrogénation. D'ailleurs le tissu ne perd pas, mais augmente de poids ; on peut donc admettre que la matière s'oxygène pendant le blanchiment.

L'eau de chlore ne peut servir au blanchiment que si elle est très étendue ; l'action est lente et la fibre plus ou moins altérée.

L'eau oxygénée blanchit parfaitement et n'attaque pas sensiblement la fibre.

La solution d'acide hypochloreux se comporte d'une façon intermédiaire entre les deux corps précédents. Cet acide est d'une préparation et d'une conservation trop difficiles pour que l'on puisse songer à l'utiliser dans la décoloration et la désinfection, mais il n'en est pas de même pour ses sels. Lorsqu'au lieu de diriger du chlore sur une base faible, comme l'oxyde de mercure, on fait arriver ce gaz sur de la chaux éteinte ou dans une solution étendue de carbonate de soude, on obtient des composés, mal définis dans leur constitution, que l'on envisage ordinairement comme des mélanges de chlorure et d'hypochlorite. C'est dans le cas de la chaux, le chlorure de chaux,

$$CaCl + CaOClO;$$

dans le cas de la soude, l'eau de Javel ou de Labarraque,

$$NaCl + NaOClO.$$

Le premier de ces corps est solide, le second est toujours en dissolution; voici la réaction qui les fournirait :

$$2Cl + 2CaO = CaCl + CaOClO.$$

Ces substances ont le précieux avantage de ne se décomposer que lorsqu'elles sont en présence des acides, de sorte qu'en réglant la dose d'acide on règle la réaction : ainsi, au contact de l'air, qui contient de l'acide carbonique en très petite quantité, il se produit une action extrêmement lente :

$$CaCl + CaOClO + CO^2 = CaCl + CaOCO^2 + ClO;$$

l'acide intervient pour mettre en liberté l'acide hypochloreux, puis l'eau décomposée fournit de l'oxygène naissant :

$$ClO + HO = HCl + O^2.$$

Avec le concours d'un acide fort il se dégage du chlore qui attaque la fibre.

Sans l'emploi d'un acide, il ne se dégage pas de chlore qui se change tout en chlorure de calcium, et tout l'oxygène devenu libre peut se porter sur la fibre; mais dans ces conditions l'action est d'une lenteur telle que l'application en est impossible.

Acide chloreux ClO^3. — Cet acide, découvert par Millon s'obtient en traitant l'acide chlorique ClO^5 par un agent désoxydant, l'acide arsénieux, l'acide tartrique, le bioxyde d'azote.

Ce gaz est jaune; l'eau n'en dissout que 6 à 7 volumes, et elle prend une teinte d'un jaune d'or magnifique. Sa densité est 2,64.

Ce gaz détone vers 60° et en présence du soufre, du phosphore et de beaucoup de corps.

C'est un acide très faible, car il ne s'unit aux bases fortes, telles que la potasse et la soude, qu'après un contact de quelques heures. C'est un agent de décoloration.

Acide hypochlorique ClO^4. — Découvert par Davy.

On chauffe légèrement au bain-marie le fond d'un petit tube contenant 5 à 10 grammes de chlorate de potasse fondu avec 25 à 30 grammes d'acide sulfurique concentré. Ce gaz peut être recueilli sur le mercure, ce qui n'est pas possible pour les deux précédents, qui attaquent aussitôt ce métal. Lorsqu'on veut préparer simplement une dissolution de ce corps, on remplace l'acide sulfurique par l'acide oxalique.

C'est un gaz jaune foncé, dont la densité est 2,32. Il est condensable au-dessous de 0° en un liquide rouge, dont l'eau dissout 20 fois son volume. Il est extrêmement instable. Si l'on place dans un verre plein d'eau un fragment de phosphore et des cristaux de chlorate de potasse, puis que l'on fasse tomber, par le moyen d'un tube à entonnoir, de l'acide sulfurique dans le fond de ce vase, on voit le phosphore brûler dans l'eau sous l'influence du chlore et de l'oxygène de l'acide hypochlorique.

Semblable en ce point, comme en certains autres, à l'acide hypoazotique, il ne s'unit pas aux bases, et se trouve détruit en acide chlorique et en acide chloreux,

$$2ClO^4 = ClO^5 + ClO^3.$$

Acide chlorique ClO^5. — Découvert par Gay-Lussac. Il se prépare en décomposant goutte à goutte une solution de chlorate de baryte par l'acide sulfurique. Dès qu'il ne se forme plus de précipité, on filtre, on évapore la liqueur au bain-marie, puis on termine la concentration dans le vide.

Il se présente alors sous forme d'un liquide jaune qui se détruit sans cesse quoiqu'il contienne encore de l'eau. Ce liquide est un oxydant énergique; il oxyde l'acide sulfureux, détrui l'acide chlorhydrique :

$$ClO^5 + 5SO^2 = Cl + 5SO^3,$$
$$ClO^5 + 5HCl = 6Cl + 5HO.$$

S'il est concentré, il enflamme le phosphore, le soufre, l'alcool, et il perce le papier. Il rougit d'abord la teinture de tournesol, puis il la décolore.

C'est un acide monobasique. Le chlorate de potasse $KO ClO^5$ est, avec le chlorate de baryte, le seul de ses sels qui soit employé.

Acide perchlorique, ClO^7. — Découvert par le comte Stadion. On prépare le perchlorate de potasse en abandonnant à l'air dans une capsule de porcelaine du chlorate de potasse mêlé à 5 parties d'acide sulfurique et en chauffant légèrement au bain-marie pour terminer la réaction,

$$3KOClO^5 + 4SO^3HO = 2ClO^4 + 2(KOHO2SO^3) + KOClO^7.$$

Le perchlorate est peu soluble; on le lave, puis on le distille avec 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré. Il passe un peu au dessus de 100° de l'acide perchlorique monohydraté, qui se condense en un liquide jaune très mobile, qui se décompose en partie. Ce corps est très avide d'eau, et il est susceptible d'en fixer deux équivalents pour donner un autre hydrate, qui est solide, $ClO^7\ 3HO$. Cette opération n'est pas sans danger, car l'acide perchlorique concentré est bien moins stable que l'acide étendu. Il vaut mieux se contenter de traiter le chlorate de potasse par un acide nommé l'acide hydrofluosilicique (118). On sépare le précipité d'hydrofluosilicate de potasse, on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle répande des fumées, puis on distille.

L'acide perchlorique monohydraté est incolore, d'une densité de 1,782. Il est extrêmement avide d'eau; il se décompose spontanément, il détone en présence du charbon de bois, du bois, du papier.

Lorsqu'il est étendu d'eau, il est stable; il n'est pas décomposé par la lumière et il n'a pas d'action décolorante.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU BROME ET DE L'IODE.

Les composés du brome ne présentent pas d'intérêt.

Parmi les composés de l'iode on ne connaît bien que l'acide iodique.

84. **Acide iodique** IO^5HO. — On chauffe dans un ballon parties égales de chlorate de potasse et d'iode avec 5 parties d'eau jusqu'à ce que tout l'iode ait disparu. On traite la solution

d'iodate de potasse par de l'azotate de baryte. On lave l'iodate de baryte précipité et on le décompose par l'acide sulfurique étendu. On sépare le sulfate de baryte par le filtre, et on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux. Ces cristaux constituent l'hydrate IO^5HO. Ce corps est beaucoup plus stable que l'acide chlorique, car il perd son eau à 170° sans se détruire en donnant l'acide anhydre. Néanmoins c'est un agent oxydant; si l'on verse de l'acide sulfureux dans un mélange d'amidon et d'acide iodique dissous, il se produit la belle coloration due à l'iodure d'amidon. Il ne faut pas employer trop d'acide sulfureux, parce qu'il y aurait décoloration :

$$I + 2HO + SO^2 = SO^3HO + HI.$$

Chlorure de soufre $Cl\,S^2$. — On le prépare en dirigeant un courant de chlore sec sur du soufre légèrement chauffé dans une cornue.

Il distille un liquide doué d'une odeur fétide, jaune, fumant, et qui bout à 139°; c'est le chlorure. Il est nécessaire que le soufre reste en excès, car si l'on fait passer du chlore dans ce chlorure de soufre, la couleur se fonce et l'on obtient un mélange de produits plus chlorés. Lorsqu'on distille ces produits, ils se détruisent en dégageant du chlore, et il reste dans la cornue le chlorure $Cl\,S^2$. Suivant M. Carius ces liquides renferment une combinaison du chlorure $Cl\,S^2$ avec le chlorure correspondant à l'acide sulfureux.

L'iodure de soufre est quelquefois employé en médecine.

Chlorure, iodure d'azote. — Il ne faut jamais mettre en présence du chlore en excès avec de l'ammoniaque ou l'un de ses sels parce qu'il se forme un corps huileux $Az\,Cl^3$, qui détone vers 100° et à froid en présence des corps les plus divers, le phosphore, l'arsenic, le sélénium, les essences. Son pouvoir brisant est extrême. Dulong eut les doigts mutilés en l'analysant.

Lorsqu'on agite de l'iode en poudre pendant quelques minutes dans de l'ammoniaque, l'iode brunit, et si on recueille la poudre sur un filtre, qu'on la lave, qu'on la laisse sécher à l'air libre, on a une matière qui détone par le simple frôlement d'une barbe de plume, en dégageant des vapeurs violettes. Ce corps n'est pas un iodure d'azote, mais un iodhydrure d'azote, dont la formule est $Az\,H^2I$, ou $Az^2\,H^3\,I^3$.

COMPOSÉS DU FLUOR.

85. On connaît un minéral très beau, nommé le spath fluor. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il dégage un gaz acide et fumant comme le fait un chlorure, un bromure ou un iodure. On admet en raison de ces coïncidences que ce minéral et cet acide renferment un corps simple, appelé le *fluor*, uni au calcium dans le minéral, à l'hydrogène dans l'acide.

Acide fluorhydrique. — On le prépare en décomposant le fluorure de calcium pulvérisé par l'acide sulfurique concentré,

$$\begin{cases} CaFl + SO^3HO = CaOSO^3 + HFl. \\ 2CaFl + S^2H^2O^8 = S^2Ca^2O^8 + 2HFl. \end{cases}$$

On opère dans une capsule en fonte ou en plomb sur laquelle on lute, avec de l'argile, un dôme en plomb qui s'emmanche dans un tube en U en plomb qu'on refroidit par de la glace. On ne peut pas se servir de vases en verre parce que l'acide fluorhydrique corrode énergiquement cette matière (*fig.*76).



Fig. 76.

Il se condense dans le récipient un liquide incolore, très avide d'eau, très fumant, d'une densité égale à 1,06 et d'un pouvoir corrosif et irritant tellement forts que quelques gouttes tombées sur la main produisent une inflammation très forte, et peuvent amener la mort.

Emplois. Cet acide est employé pour la gravure sur verre. On fait avec un stylet un dessin sur une lame de verre recouverte de vernis, et on l'expose à la vapeur d'acide fluorhydrique produite 'ans un têt en plomb ou en terre, ou bien on passe une solution

étendue de l'acide avec un pinceau sur le vernis de façon que le liquide pénètre dans les points où le verre a été mis à nu. Au bout de quelques minutes on lave la plaque et on enlève le vernis avec de l'alcool ou de l'essence. Les traits faits sur la cire sont reproduits sur le verre : ils sont opaques si la gravure a été faite avec le gaz ou avec certains fluorhydrates, le fluorhydrate d'ammoniaque notamment, et ils sont transparents lorsque la gravure a été faite avec l'acide liquide.

L'encre de Kessler, qui permet d'écrire instantanément sur le verre, est du fluorhydrate d'ammoniaque acide mêlé d'une matière inerte, le sulfate de baryte.

Un grand nombre d'essais ont été entrepris en vue d'isoler le fluor. M. Frémy a notamment obtenu un gaz qui paraît être le fluor. Mais il est si corrosif qu'il perce immédiatement le platine, le charbon et la matière de tous les vases dans lesquels on opère.

3e FAMILLE.

AZOTE, PHOSPHORE, ARSÉNIC, ANTIMOINE.

Des considérations particulières nous ayant contraint d'examiner l'azote antérieurement, nous allons étudier les trois autres corps; mais il faut se rappeler que l'azote doit être placé à leur tête.

PHOSPHORE.

Retiré de l'urine par Brandt en 1670, des os par Gahn en 1769.

Ph = 31. Cet équivalent représente 1 volume.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 4,32; poids du litre, 5gr,85.
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène ou poids de 2 atomes : 62 (1).
Cristallisable, blanc, fusible à 44°2, distillant à 290°.
État allotropique, amorphe, rouge.

86. **État naturel. Préparation.** — On trouve dans la nature divers phosphates, et notamment des gisements considérables de phosphate de chaux $3CaOPhO^5$. Le phosphate de chaux est nécessaire aux végétaux et aux animaux, car on en trouve dans la cendre des uns et des autres. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides, même faibles; aussi pénètre-t-il dans leurs tissus à la faveur de l'acide carbonique qui se trouve dans les eaux.

Pour préparer le phosphore on brûle les os à l'air. La matière organique qu'ils renferment disparaît à l'état de gaz et il reste une matière minérale formée de carbonate de chaux et de phosphate tribasique $3CaOPhO^5$.

On la pulvérise, on la délaye dans beaucoup d'eau, et on y verse un excès d'acide sulfurique. Il se dégage de l'acide carbonique, il se précipite du sulfate de chaux et il en reste en dissolution, outre du sulfate de chaux, un phosphate acide, qui diffère du premier en ce que 2 équivalents d'eau ont pris la place de 2 équivalents de chaux.

$$3CaOPhO^5.\ CaO2HOPhO^5.$$

(1) La molécule de phosphore, c'est-à-dire la quantité qui correspond à 2 volumes de vapeur, renferme 4 atomes de phosphore au lieu de 2; ce qui revient à dire que l'atome de phosphore n'occupe *qu'un demi*-volume, au lieu d'en occuper *un* comme cela se présente pour les autres corps. $Ph^2\Theta^5$ et $Ph^2\Theta^3$ sont les formules moléculaires des acides phosphorique et phosphoreux anhydres; $Ph\Theta^3H^3$ et $Ph\Theta^4H^3$ celles des acides phosphoreux et phosphorique hydratés ordinaires.

PhH^3, $PhCl^3$ sont les formules moléculaires de ces corps parce qu'elles représentent 2 volumes, c'est-à-dire un poids de ces corps occupant le même volume que H^2.

La réaction s'exprime ainsi :

$$CaOCO^2 + 3CaOPhO^5 + 3SO^3HO = CO^2 + 3(CaOSO^3) + CaO2HOPhO^5.$$

On filtre, et l'on évapore la solution à siccité, ce qui donne pour résidu une masse pâteuse de phosphate acide que l'on mêle à 20 pour 100 de son poids de poussier de charbon. On chauffe ce mélange dans une bassine, puis on le distille dans une cornue en grès dont le col s'emmanche dans un récipient en cuivre contenant de l'eau (*fig.* 77).

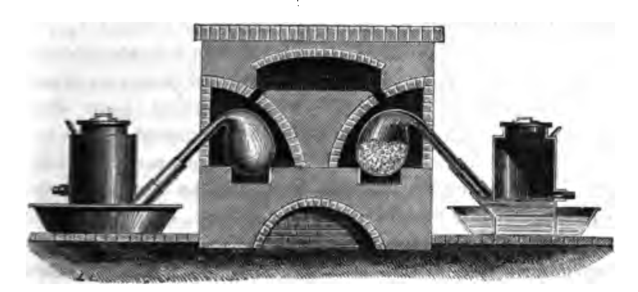


Fig. 77.

Il se dégage d'abord de l'eau, puis du phosphore qui décompose une petite quantité d'eau et fournit un peu d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, qui met le feu à l'oxyde de carbone produit dans la réaction :

$$10C + 3(CaO2HOPhO^5) = 3(CaO)PhO^5 + 10CO + 6HO + 2Ph.$$

Le phosphore est filtré dans une caisse contenant de l'eau chaude et du noir animal, puis passé avec pression à travers une peau de chamois, qui retient les impuretés.

Pour préparer les bâtons de phosphore, on le fond sous l'eau, et on l'aspire avec la bouche ou avec une poche en caoutchouc dans des tubes en verre, en ayant soin de tenir toujours une couche d'eau tiède au-dessus du phosphore, afin que ce corps ne prenne pas feu.

On avait remarqué depuis fort longtemps que le phosphore abandonné à la lumière, ou soumis à diverses réactions, devient rougeâtre sur les parois, et l'on avait admis à la légère que ce corps rouge est un oxyde de phosphore. M. Schrötter, de Vienne, reprenant l'examen de cette matière, constata qu'elle se forme sans variation de poids, dans le vide, dans les gaz inertes

3e FAMILLE. [illegible] que c'est une va-

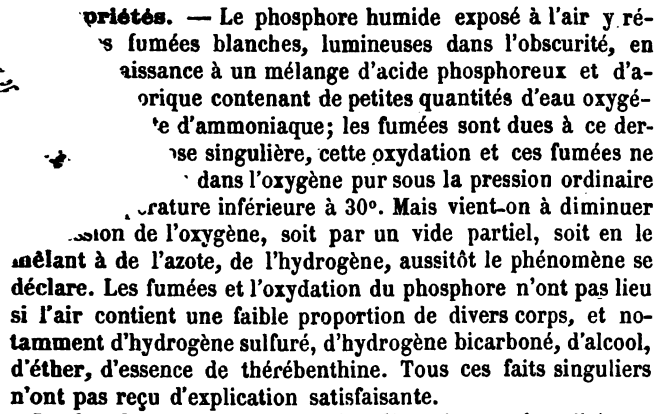
AZOTE, PHOSPHORE, ARSÉN[illegible] de phosphore sur une

Des considérations particulière[illegible] à faire des allumettes, con-
miner l'azote antérieurement, [illegible] phosphore rouge ou au phos-
tres corps; mais il faut se ra[illegible] fait dans de grandes chaudières
leur tête. [illegible]sphore ordinaire, puis on recouvre
[illegible] l'on ferme hermétiquement. Ce cou-
[illegible] métal dont l'autre extrémité plonge dans

Retiré de l'urir[illegible] il faut, pour obtenir le phosphore rouge,
Ph = 31. Cet éq[illegible] variété dans des limites de température très
Densité de var[illegible] la chaudière repose dans un bain de sable placé
Densité de [illegible] un bain d'alliage de plomb et d'étain, où plongent
Cristalli[illegible]mètres. On chauffe très lentement pour chasser
État [illegible] baigne le phosphore ordinaire, et quand il ne s'en dé-
8[illegible] dans le mercure, on élève la température vers 240°, et
tr[illegible] maintient pendant huit à dix jours. Au bout de ce temps
on laisse refroidir la masse, on la concasse, on la pulvérise et on la lave avec une solution de soude faible, puis avec du sulfure de carbone pour enlever le phosphore ordinaire non transformé.

Ces deux variétés sont entièrement différentes, comme le montre le tableau suivant :

Phosphore ordinaire.	Phosphore modifié.
Incolore	Rouge.
Très vénéneux	Tout à fait sans danger.
Cristallisé en dodécaèdres du système régulier	Amorphe.
Soluble dans le sulfure de carbone, dans l'éther, les essences	Insoluble dans ces liquides.
Mou et flexible s'il est pur	Dur, cassant, pulvérisable.
Odorant et phosphorescent	Sans odeur, non phosphorescent.
Translucide	Opaque.
Densité 1,83	Densité 1,96.
Fond à 44°,2	Infusible.
Bout à 290°	Ne bout pas; se transforme vers 400° en phosphore ordinaire.
Il s'oxyde avec rapidité dans l'air humide et prend feu à 60°.	Il se mouille à la longue dans l'air humide, il n'est pas inflammable au-dessous de 260°.
Il se combine avec explosion au soufre vers son point de fusion; il est vivement attaqué par l'acide azotique et par les solutions alcalines faibles.	Il n'est attaqué par le soufre que vers 230°, et il l'est à peine par l'acide azotique et par les solutions alcalines faibles.



priétés. — Le phosphore humide exposé à l'air y ré- s fumées blanches, lumineuses dans l'obscurité, en aissance à un mélange d'acide phosphoreux et d'a- orique contenant de petites quantités d'eau oxygé- e d'ammoniaque; les fumées sont dues à ce der- se singulière, cette oxydation et ces fumées ne dans l'oxygène pur sous la pression ordinaire rature inférieure à 30°. Mais vient-on à diminuer sion de l'oxygène, soit par un vide partiel, soit en le mêlant à de l'azote, de l'hydrogène, aussitôt le phénomène se déclare. Les fumées et l'oxydation du phosphore n'ont pas lieu si l'air contient une faible proportion de divers corps, et notamment d'hydrogène sulfuré, d'hydrogène bicarboné, d'alcool, d'éther, d'essence de thérébenthine. Tous ces faits singuliers n'ont pas reçu d'explication satisfaisante.

Le phosphore prend feu à 60° dans l'oxygène ou dans l'air, et brûle avec une lumière très éclatante : il se forme de l'acide phosphorique. Un frottement un peu brusque, le contact de deux bâtons de phosphore en amènent l'inflammation; aussi doit-on le conserver toujours sous l'eau. Les brûlures par cet agent sont très dangereuses, parce que l'acide phosphorique est extrêmement corrosif. Si du phosphore brûlant tombait sur la peau il faudrait immédiatement plonger la partie brûlée dans l'eau, puis on la laverait avec de l'eau contenant de petites quantités d'un bicarbonate alcalin ou d'ammoniaque.

Le phosphore est un combustible par excellence; le chlore et le brome l'attaquent mieux encore que ne le font l'oxygène et le soufre, car il prend feu spontanément en présence de ces corps.

Le phosphore est presque exclusivement employé à la fabrication des allumettes. Une allumette ordinaire se compose d'un morceau de bois soufré sur lequel on dépose une pâte formée de phosphore amené à une division extrême dans un mucilage épais et coloré.

Ces allumettes amènent souvent des incendies et des empoisonnements. On évite l'un et l'autre de ces dangers par l'emploi du phosphore amorphe. On dépose sur un bois ou un carton un mélange de

Phosphore amorphe..............	10
Sulfure d'antimoine..............	8
Colle forte........................	3

Ce phosphore ne prend feu que si on le frotte avec une al-

lumette soufrée sur laquelle on a déposé diverses préparations et notamment une pâte faite avec un mélange de

Colle forte......................	1
Chlorate de potasse...............	6
Sulfure d'antimoine..............	3

Action du phosphore sur l'économie. — Ce corps doit être administré avec une extrême prudence, et à dose très faible. Il paraît ranimer les forces et on le donne surtout dans les fièvres adynamiques et dans certains cas de paralysie et de rhumatisme.

Le phosphore est rarement employé à l'état de liberté dans les pharmacies. On s'en sert surtout pour faire la pâte phosphorée. Soubeiran recommande de faire une pâte avec 10 parties de farine et une quantité d'eau bouillante suffisante, d'y verser 1 partie de phosphore préalablement fondu sous l'eau, et d'agiter pour opérer un mélange intime. On y ajoute souvent du suif, des noix pilées, etc.

On a quelquefois besoin de phosphore divisé; pour l'obtenir on met de l'eau tiède et une petite quantité de phosphore ordinaire dans un flacon. Lorsque le phosphore est fondu, on agite vivement le flacon sous un courant d'eau froide jusqu'à solidification complète.

Empoisonnements par le phosphore. — La vapeur de phosphore possède une action énergique sur les os. On a remarqué que les os du nez des ouvriers, dans les fabriques de phosphore et d'allumettes, se carient et se rongent si des précautions ne sont pas prises pour les mettre à l'abri des vapeurs de ce corps.

Les empoisonnements par le phosphore, très rares autrefois, sont devenus malheureusement très fréquents, et ce corps occupe le premier rang dans la statistique criminelle. L'emploi si commun des allumettes et de la pâte phosphorée contre les animaux nuisibles, mettant le phosphore entre toutes les mains, est la cause de cet accroissement extraordinaire.

87. L'empoisonnement par le phosphore se présente avec des caractères variables, et sa marche est souvent si bizarre que le diagnostic est souvent très difficile.

Lorsqu'il a été administré à l'état solide, l'effet n'est pas immédiat. Au bout d'une heure ou deux il se déclare de vives douleurs à la gorge, un gonflement de la langue, des nausées ...s vomissements et enfin des vomissements muqueux ou

bilieux suivis de coliques et de diarrhée. Ces accidents ne durent pas au delà de trente-six heures, et souvent alors il se produit un état de calme tel que le malade paraît guéri, mais tout à coup il meurt sans accidents nouveaux. D'autres fois cette sédation est courte; vers le troisième jour, les vomissements reparaissent accompagnés d'évacuations alvines. L'ictère apparaît, puis il se déclare des convulsions, du délire et enfin le coma, que la mort suit du septième au douzième jour.

Dans d'autres cas cette action sur le système digestif est accompagnée d'une attaque du système nerveux. On observe un engourdissement suivi de crampes violentes, de syncopes fréquentes et prolongées. La voix s'éteint, la prostration augmente et peut durer cinq à six jours. Vers cette époque une excitation extrême se déclare, le délire apparaît soudain, et enfin l'état comateux précurseur de la mort qui a lieu vers le même laps de temps que dans le cas précédent.

Il est une troisième marche de l'empoisonnement plus lente et plus difficile à reconnaître. Le début est le même, mais il est moins douloureux, et les vomissements sont sanguins. Cet état se calme, et la période de sédation peut durer plusieurs semaines, à tel point que le malade paraît en voie complète de guérison. Tout à coup il se déclare une hémorrhagie du nez ou d'une autre partie du corps, suivie bientôt d'une foule d'autres qui prennent toutes les voies. Le sang est devenu très liquide, et le malade en perd tant qu'il s'engourdit et s'affaisse peu à peu. Le système nerveux s'attaque, et le malade meurt souvent sept à huit mois après les premiers accidents.

Chez les jeunes enfants les symptômes se réduisent souvent à des crampes, des convulsions, de l'engourdissement. La mort arrive au bout d'un à deux jours.

On voit par ces symptômes si divers qu'il est difficile de classer le phosphore parmi les poisons. Cependant quand il a été administré à l'état solide, — et c'est le cas le plus fréquent, — il excite, corrode les points touchés, il va même jusqu'à perforer les parois du tube digestif; aussi le classe-t-on quelquefois parmi les poisons excitants ou corrosifs.

On ne connaît pas de contre-poison certain du phosphore; il faut donc se hâter de faire évacuer le poison par tous les moyens possibles. M. Personne a montré que l'essence de térébenthine est un bon antidote du phosphore.

Il est difficile de conclure l'empoisonnement par le phosphore de l'examen de symptômes aussi variés. Ce poison passe en grande partie dans les urines; aussi doit-on essayer avec soin l'urine contenue dans la vessie. Les matières suspectes étant placées dans un flacon bouché, on y suspend une bande de papier imprégnée de nitrate d'argent. La vapeur de phosphore noircit ce papier. Il faut toujours s'assurer, en introduisant une bande de papier imprégné d'acétate de plomb dans le flacon, que les matières organiques ne dégagent pas d'hydrogène sulfuré, qui noircirait le papier au plomb et à l'argent. Mitscherlich a donné une méthode pour la recherche du phosphore qui est généralement suivie. Elle repose sur la propriété dont jouissent des quantités même extrêmement faibles de phosphore de répandre des lueurs dans l'obscurité. L'appareil doit être placé dans une chambre aussi obscure que possible (*fig*. 78).

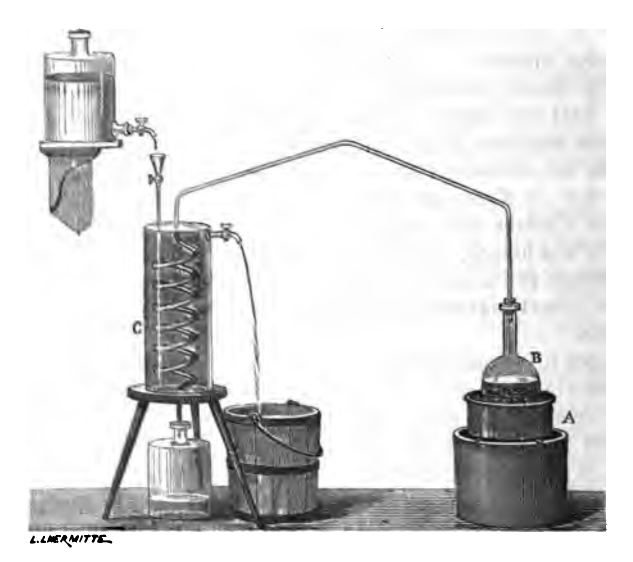


Fig. 78.

Il se compose d'un fourneau A dont la flamme est cachée aussi bien que possible par un bain de sable sur lequel est un ballon B rempli à moitié par les matières suspectes.

C, tube droit ou contourné, entouré d'eau froide placée dans un réfrigérant en verre garni de papier noir.

D, flacon où se condense le produit de la distillation.

On divise les organes en petits fragments, et après en avoir fait une bouillie claire, on y ajoute un peu d'acide sulfurique de façon à rendre la liqueur acide, car si la liqueur était ammoniacale, la phosphorescence ne se déclarerait pas. Cette absence de lueurs a lieu pareillement lorsque les vapeurs renferment de l'alcool, de la créosote, de la térébenthine, etc.

Il est préférable, dans ce dernier cas, de faire la distillation dans un courant d'acide carbonique. On prépare ce gaz par la méthode ordinaire, on le lave dans de l'eau, et on le fait arriver par un tube dans le ballon de l'appareil précédent. Il est rare qu'on soit obligé de recourir à cette modification ; d'ailleurs, en supposant que les lueurs ne se soient pas produites, on doit toujours rechercher les composés oxygénés du phosphore dans le liquide du flacon.

La vapeur d'eau entraîne de la vapeur de phosphore qui répand une lueur dans le tube à partir du point où l'eau se condense : il faut donc renouveler l'eau sans cesse. Avec le produit d'une allumette introduit dans 200 grammes d'aliments on observe pendant 20 minutes au moins un anneau phosphorescent dans le tube C.

Le liquide recueilli dans le flacon, agité dans l'obscurité, paraît un corps en feu et il répand une odeur alliacée. Il contient un mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique. Si on y verse du nitrate d'argent on aura un précipité noir de phosphure d'argent et d'argent métallique. Le mieux est d'ajouter quelques gouttes d'acide azotique, puis on évapore doucement à sec et l'on reprend par l'eau; cette liqueur ne renfermant plus alors que de l'acide phosphorique, on recherche ce corps par ses réactifs ordinaires (90).

M. Dusart a eu l'idée d'appliquer à la recherche du phosphore la propriété que possède ce corps de colorer en vert la flamme de l'hydrogène.

On prend le liquide qui s'est condensé dans le flacon, et on y ajoute du nitrate d'argent ; il se forme un précipité de phosphure d'argent et d'argent. On l'introduit dans un appareil de Marsh dont le tube recourbé est terminé par un ajutage de platine. Si cette matière contient du phosphore, la flamme présente une belle teinte *vert-émeraude*.

On peut, si on n'a pas d'ajutage en platine, terminer le tube

par un coude en forme d'U, de façon que la pointe plonge dans un verre où on a mis du mercure. On s'arrange pour que le métal affleure au niveau de la pointe du tube, et on enflamme le gaz.

Si les matières sont restées un certain temps avant d'être enfermées, il peut arriver que le phosphore libre ait disparu. On pourra encore conclure à un empoisonnement par le phosphore si on trouve de l'acide phosphoreux reconnaissable au précipité noirâtre qu'il donne avec le nitrate d'argent, si on n'ajoute pas d'acide nitrique à la liqueur. Par l'adjonction de l'acide nitrique, l'acide phosphoreux disparaît pour faire place à l'acide phosphorique, dont les caractères sont très tranchés.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU PHOSPHORE.

88. Lorsqu'on fait passer de la vapeur de phosphore sur de la chaux vive portée au rouge il se forme un phosphure de calcium $PhCa^2$ qui reste mélangé à de la chaux et à du phosphate de chaux. Si l'on jette ce mélange dans un verre contenant de l'eau tiède, il se dégage un gaz qui prend feu spontanément au sortir de l'eau.

M. Paul Thenard a montré que ce gaz est complexe. En le forçant à passer dans un tube fortement refroidi, il a recueilli dans celui-ci un liquide jaunâtre, PhH^2, qui possède trois propriétés saillantes. La lumière le décompose; aussi doit-on le préparer dans un endroit tout à fait obscur. Beaucoup de corps, l'acide chlorhydrique notamment, le détruisent à froid en deux autres phosphures, l'un solide, l'autre gazeux, qui ne sont ni l'un ni l'autre spontanément inflammables :

$$5PhH^2 = \underbrace{3PhH^3}_{\text{gazeux.}} + \underbrace{Ph^2H.}_{\text{solide.}}$$

Il prend feu spontanément à l'air, et il s'écoule comme un ruisseau de feu. Ce sont des traces de ce corps qui communiquent l'inflammabilité au gaz dégagé par le phosphure de calcium, et il suffit d'en ajouter une goutte dans de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone pour que ces gaz prennent feu dans l'air.

On utilise sa décomposition pour préparer les deux autres phosphures. On fait tomber par un tube large des bâtons de phosphure de calcium dans de l'eau renfermant un tiers de son volume environ d'acide chlorhydrique (*fig.* 79). Il se dépose dans

le vase une matière jaune, qui est le phosphure solide, et il se dégage le composé PhH^3.

Ce dernier s'obtient en chauffant de l'acide phosphoreux $PhO^3\ 3HO$.

On le prépare pur en faisant tomber goutte à goutte une so-

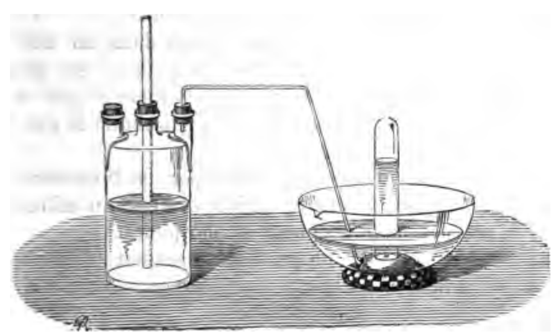


Fig. 79.

lution de potasse dans un petit ballon renfermant l'iodure, $PhH^3\ HI$ mélangé d'un corps inerte comme le verre.

Ce gaz est incolore et doué d'une odeur alliacée. L'eau n'en dissout que le huitième de son volume; l'alcool, l'éther, les essences en dissolvent davantage. Il ne brûle qu'à la température de 100°.

Il prend feu à froid au contact du chlore; on doit faire arri ver ce gaz bulle à bulle dans le phosphure.

Il est absorbé par les sels de cuivre et d'argent et changé en phosphure noir, mélangé d'argent dans le dernier cas. On profite de cette absorption pour le séparer de l'hydrogène auquel il est souvent mélangé.

M. Riban a montré qu'il est absorbé par une solution de chlorure, Cu^2Cl : il en résulte des cristaux dont la composition paraît être $Cu^2Cl\ 2PhH^3$. Ce dernier corps chauffé dégage de l'acide chlorhydrique qu'on peut condenser dans de l'eau et du gaz, PhH^3, qui est pur.

Il partage avec le gaz ammoniac la propriété de se combiner directement avec les acides bromhydrique et iodhydrique gazeux. Il en résulte des sels cubiques comme les composés ammoniacaux correspondants, et formés comme eux par des volumes égaux de l'acide et du phosphure d'hydrogène unis sans conden-

sation; mais les combinaisons du phosphure sont décomposables par l'eau. Ce gaz se combine également, comme l'ammoniaque, aux chlorures anhydres d'étain et d'antimoine. Ces raisons ont conduit à donner à ce gaz la formule PhH^3 correspondante de celle de l'ammoniaque.

On obtient très facilement un mélange gazeux spontanément inflammable de ce phosphure avec le phosphure liquide en chauffant 3 ou 4 petits fragments de phosphore dans un très petit ballon avec une solution concentrée de potasse en quantité telle qu'elle remplisse ce vase aux 3/4. Comme le gaz détone à l'air, on n'adapte le tube abducteur que lorsque le gaz brûle au goulot du vase.

On remplace quelquefois ce mélange par des boulettes faites avec une pâte épaisse de chaux éteinte et d'eau au milieu desquelles on place un petit fragment de phosphore.

L'eau est décomposée. Une partie du phosphore s'unit à l'hydrogène, et l'autre se combine à l'oxygène pour former avec la chaux de l'hypophosphite de cette base.

Il se produit en même temps de l'hydrogène en raison de la tendance que les hypophosphites possèdent à former des phosphates :

$$PhO + 4HO = PhO^5 + H^4$$

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE.

On en connaît trois :

l'acide	hypophosphoreux	$PhO3HO$
—	phosphoreux	$PhO^3 3HO$
—	phosphorique	PhO^5

Les deux premiers acides sont fort peu stables et se transforment dans le troisième.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

89. Nous venons de voir que l'action des bases hydratées sur le phosphore fournit, outre les phosphures d'hydrogène, des hypophosphites. Le meilleur procédé pour préparer l'acide hypophosphoreux consiste à faire bouillir le phosphore avec une solution de baryte. L'hydrogène phosphoré se dégage et l'hypophosphite de baryte reste en dissolution. On traite la solution

par de l'acide sulfurique pour enlever la baryte à l'état de sulfate insoluble, et l'on obtient une solution d'acide hypophosphoreux que l'on évapore dans le vide à consistance de sirop.

Ce liquide a pour composition PhO 3HO; on ne parvient pas à lui enlever de l'eau sans le détruire. Il est très oxydable : ainsi il réduit les sels d'argent, d'or et de mercure, il ramène l'acide sulfurique et l'acide sulfureux à l'état de soufre. M. Wurtz a montré que lorsqu'on le traite vers 50° par le sulfate de cuivre, il se forme de l'hydrure de ce métal, substance extrêmement instable.

En présence des bases, un seul des trois équivalents d'hydrogène qu'il renferme est remplacé par ce métal, de sorte que les hypophosphites ont pour formule

$$PhH^2O^3KO, \text{ ou } PhH^2KO^4$$

et l'acide hypophosphoreux

$$PhH^2O^3HO \text{ ou } PhH^3O^4.$$

ACIDE PHOSPHOREUX.

Cet acide se forme, mêlé à l'acide phosphorique, lorsque du phosphore est abandonné à l'air humide, et même on a cru longtemps que ce mélange était un acide défini PhO^4. On l'obtient pur en versant du chlorure de phosphore $PhCl^3$ dans de l'eau; ces deux liquides réagissent l'un sur l'autre par l'agitation et ils donnent naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'acide phosphoreux :

$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3 3HO + 3HCl.$$

On évapore la liqueur vers 50° ou 60° pour chasser l'acide chlorhydrique, et l'on continue l'évaporation dans le vide jusqu'à ce qu'il se forme une masse cristalline. Cette substance a pour formule PhO^3 3HO; lorsqu'on la concentre davantage, elle se décompose en acide phosphorique, en phosphure d'hydrogène gazeux, et en hydrogène.

Ce corps est remarquable, comme le précédent, par sa grande avidité pour l'oxygène : il réduit diverses solutions métalliques, mais il ne réagit pas sur le sulfate de cuivre vers 50° pour donner l'hydrure de cuivre (89).

Cet hydrate, sous l'influence d'une base, perd un ou deux équivalents d'hydrogène, qui sont remplacés par un ou par deux équivalents de métal; il est donc bibasique. Le troisième

équivalent d'hydrogène n'est pas remplaçable par un métal; par conséquent la formule de cet acide est :

$$PhH^3O^6 = PhHO^4 2HO,$$

et celle des phosphites est,

$$PhHK^2O^6 = PhHO^4 2MO,$$
$$\text{ou} PhHHKO^6 = PhHO^4 MOHO.$$

ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE.

SYNONYME : Anhydride phosphorique.

90. Ce corps se prépare à l'état anhydre en enflammant du phosphore dans de l'air sec. On peut faire l'expérience, soit d'une manière intermittente, en mettant le feu à des fragments de phosphore placés dans une petite coupelle de terre reposant sur une assiette recouverte d'une cloche, soit d'une façon continue, en faisant arriver dans un ballon tubulé un courant d'air sec sur du phosphore que l'on renouvelle au fur et à mesure du besoin.

Ce corps se présente sous forme de flocons neigeux que la moindre trace d'humidité pelotonne, puis liquéfie. Cette avidité pour l'eau est tellement considérable que le contact de ces corps détermine le bruissement du fer rouge plongé dans l'eau; il se forme dans cette action trois hydrates définis. La chaleur ne le détruit pas.

HYDRATES D'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Lorsque l'on abandonne à l'air humide l'anhydride phosphorique, il se liquéfie en fournissant une liqueur acide qui coagule le blanc d'œuf : cet effet est dû au composé,

$PhO^5HO = PhO^6H$, appelé l'acide métaphosphorique.

Cet acide fixe peu à peu lui-même de l'eau et donne les hydrates,

$PhO^5 2HO = PhO^7H^2$, nommé l'acide pyrophosphorique,
puis $PhO^5 3HO = PhO^8H^3$, appelé l'acide phosphorique ordinaire.

Ni l'un ni l'autre de ces deux hydrates ne coagule le blanc d'œuf; le dernier même redissout le blanc d'œuf coagulé.

Ces hydrates sont aussi distincts les uns des autres que possible, car ils ne saturent pas la même quantité de base, et par

conséquent ils forment des sels différents avec une base donnée.

Le premier,

$$PhO^5HO \text{ ou } PhO^6H,$$

fournit avec la soude, et les autres bases, un seul sel :

$$PhO^5NaO \text{ ou } PhO^6Na \text{ (1).}$$

Ce sel et les autres sels solubles de l'acide métaphosphorique ont pour caractère essentiel de précipiter en blanc par les sels d'argent. Ce sel a pour formule $AgOPhO^5$ ou PhO^6Ag. Cet acide libre précipite en blanc le chlorure de barium.

Le second hydrate,

$$PhO^5 2HO \text{ ou } PhO^7H^2,$$

donne avec la soude et les autres bases, deux sels :

$$2(NaO)PhO^5 \text{ ou } PhO^7Na^2,$$
$$\text{et } NaOHOPhO^5 \text{ ou } PhO^7HNa.$$

Ces sels et les autres sels solubles de l'acide pyrophosphorique ont pour caractère essentiel de précipiter en blanc les sels d'argent comme les sels de la classe précédente, mais le précipité a pour formule $2(AgO)PhO^5$ ou PhO^7Ag^2. De plus, l'acide pyrophosphorique libre ne coagule pas le blanc d'œuf comme l'acide métaphosphorique, et il ne précipite pas le chlorure de barium.

Le troisième hydrate,

$$PhO^5 3HO \text{ ou } PhO^8H^3,$$

fournit avec la soude, et les autres bases, trois sels :

$$3(NaO)PhO^5 \text{ ou } PhO^8Na^3,$$
$$2(NaO)HOPhO^5 \text{ ou } PhO^8HNa^2,$$
$$NaO2(HO)PhO^5 \text{ ou } PhO^8H^2Na.$$

Ces sels et les autres sels solubles de l'acide phosphorique ordinaire ont pour caractère essentiel de précipiter en jaune les sels d'argent. Ce composé a pour formule :

$$3AgOPhO^5 \text{ ou } PhO^8Ag^3.$$

Pour préparer l'acide métaphosphorique, on calcine au rouge dans un creuset de platine un des deux autres hydrates, ou un

(1) On n'a pas tenu compte de l'eau de cristallisation contenue dans les phosphates.

phosphate d'ammoniaque. Quelle que soit la température, on n'obtient pas le composé PhO^5, mais un verre parfaitement transparent, très avide d'eau, qui est le corps PhO^5HO.

Pour obtenir l'acide pyrophosphorique, on chauffe pendant plusieurs heures de 210 à 215 degrés l'acide phosphorique ordinaire.

Ce troisième, le seul stable en présence de l'eau, pourrait s'obtenir à la rigueur en abandonnant les hydrates précédents en présence de l'eau. Mais on le prépare en faisant bouillir dans une cornue du phosphore avec de l'acide nitrique étendu de deux fois son volume d'eau. Il se dégage des vapeurs rutilantes, de l'eau et de l'acide azotique qui se condensent dans le récipient. Si tout le phosphore n'a pas disparu quand la presque totalité de la liqueur a distillé, on rajoute dans la cornue (*on cohobe*) l'eau acide qui a passé après l'avoir additionnée d'un peu d'acide nitrique. On ne met pas de bouchon entre la cornue et le récipient. L'acide phosphorique reste dans la cornue. On décante la liqueur dans une capsule en platine et on l'évapore pour chasser l'excès d'acide et d'eau. On obtient un résidu sirupeux ; ce sirop étendu d'eau de façon que la dissolution marque 1,45, constitue l'acide médicinal. Ce liquide, abandonné sous une cloche avec de l'acide sulfurique concentré, se prend en cristaux prismatiques qui constituent le composé $PhO^5\,3\,HO$. Ils renferment toujours de l'ammoniaque, ils attirent l'humidité et donnent une solution très acide.

On reconnaîtra la présence de petites quantités d'acide phosphorique en ajoutant à la liqueur une solution de molybdate d'ammoniaque dans l'eau acidulée par l'acide nitrique : il se forme un précipité jaune de phospho-molybdate d'ammoniaque.

On dose l'acide phosphorique soit à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien (171), soit à l'état de phosphate d'urane (166).

Emplois médicaux. — Nous avons donné la préparation et la composition de l'acide phosphorique médicinal. Cet acide est quelquefois employé, à l'intérieur et à l'extérieur, pour la guérison des tumeurs des os chez les rachitiques, et en général, dans les maladies des os. On l'emploie à l'état de sirop, de limonade et de pommade.

COMBINAISONS DU CHLORE, DU BROME, DE L'IODE AVEC LE PHOSPHORE.

91. Lorsque l'on introduit dans une cornue munie d'un récipient (*fig.* 80), tous deux bien secs, des bâtons de phosphore lé-

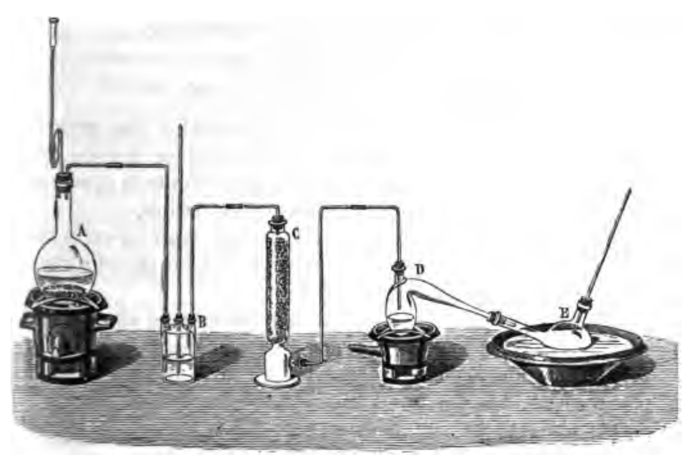


Fig. 80.

gèrement comprimés dans du papier buvard, et que l'on dirige dans la cornue un courant de chlore sec, le phosphore fond et prend feu. Il se dégage un liquide volatil, qui se condense dans le récipient, souillé par un peu de phosphore rouge.

Ce liquide redistillé est le trichlorure de phosphore $PhCl^3$, corps très limpide, d'une densité égale à 4,74, bouillant à 78°. L'eau le décompose comme l'indique l'égalité :

$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3 3HO + 3HCl.$$

Lorsque l'on fait arriver un courant de chlore dans ce liquide par un tube très large, il se forme une masse cristallisée jaune clair qui constitue le pentachlorure de phosphore. Ce corps chauffé se sublime sans éprouver de fusion ; il bout à 148°.

M. Cahours a proposé d'écrire sa formule $[Ph\,Cl^3\,Cl^2]$, c'est-à-dire de le considérer comme une combinaison de chlore et de protochlorure de phosphore, en vertu des raisons suivantes.

1° Ce corps, soumis à l'action d'une petite quantité d'eau, ou bien exposé à un courant d'acide sulfurique, perd deux équivalents de chlore seulement, et donne les corps

$PhCl^3O^2$, appelé le chloroxyde de phosphore,
$PhCl^3S^2$, — chlorosulfure de phosphore;

2° La formule $PhCl^5$ représente non pas 4 volumes mais 8 volumes de vapeur, ce qui doit être nécessairement,

$$\text{si } PhCl^5 = PhCl^3 + Cl^2$$
$$\text{car } PhCl^3 = 4 \text{ vol. et } Cl^2 = 4 \text{ vol.}$$

D'après M. Wurtz il faut attribuer l'anomalie que présente la densité de vapeur de ce corps à ce qu'elle se dissocie dans les conditions ordinaires, et cette vapeur présente la condensation normale lorsqu'on empêche cette dissociation.

Le perchlorure de phosphore jeté dans de l'eau en excès disparaît avec un bruissement et fournit de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique ordinaire.

Le brome et l'iode s'unissent au phosphore avec une violence extrême. Aussi convient-il, ou d'opérer avec des dissolutions de phosphore dans le sulfure de carbone, ou bien avec du phosphore rouge. Les composés obtenus correspondent par leurs propriétés avec les combinaisons chlorées.

ARSENIC.

Déjà connu au huitième siècle.

As = 75. Cet équivalent représente 1 volume.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 10,38.
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, ou poids de 2 atomes, 150 (1).
Solide, se volatilisant vers le rouge sombre avant de se fondre.

État naturel, préparation, propriétés. — L'arsenic se rencontre dans la nature, soit à l'état natif, soit à l'état de sulfure et surtout d'arséniures métalliques. Comme il est dif-

(1) La molécule d'arsenic, c'est-à-dire la quantité de ce corps représentant deux volumes de vapeur, présente la même exception que le phosphore; elle renferme non pas 2 atomes mais 4 atomes d'arsenic, ce qui revient à dire que 1 atome d'arsenic n'occupe qu'un demi-volume. Cet atome pèse 75. $As^2\Theta^3$, $As^2\Theta^5$ sont les formules atomiques des acides arsénieux et arsénique. AsH^3 et $AsCl^3$ sont les formules de l'hydrogène arsénié et du chlorure d'arsenic, parce qu'elles représentent 2 volumes de ces corps, c'est-à-dire un poids de ces corps occupant le même volume que H^2.

ficile de le séparer entièrement des métaux utiles, et qu'il les rend aigres et cassants, on lui a donné le nom de poison des métaux.

On le retire surtout d'un arséniosulfure de fer appelé le *mispickel*, $FeAsFeS^2$. Ce minéral est calciné avec des fragments de tôle dans des tubes en terre dont la bouche pénètre dans d'autres tubes laissés dans l'air. L'arsenic se condense dans ces derniers tubes, mais il entraîne de la terre dont on le débarrasse, dans les laboratoires, par une sublimation dans une cornue en grès.

Il forme une matière grise d'acier, pulvérisable, cristallisée en rhomboèdres.

Il se ternit à l'air : on le conservera brillant par l'immersion dans l'eau bouillie, et on lui rendra son éclat en le lavant avec de l'eau chlorée.

Jeté sur des charbons, il brûle avec une flamme livide en donnant un sublimé blanc qui est l'acide arsénieux AsO^3; mais il se produit en même temps un corps aériforme, répandant une odeur d'ail, non isolé encore, que l'on suppose être soit un sous-oxyde, soit un hydrure de l'arsenic.

Traité par l'acide nitrique ou un autre oxydant énergique, il fournit l'acide arsénique AsO^5.

La poudre d'arsenic jetée dans le chlore s'enflamme et fournit du chlorure d'arsenic, $AsCl^3$, bouillant à 132°, qui se décompose par l'eau.

$$AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl.$$

Le composé $AsCl^5$, correspondant au chlorure $PhCl^5$, n'a pas encore été isolé.

Il fournit plusieurs sulfures. Ceux-ci sont fusibles, volatils en vases clos, insolubles dans l'eau et dans les acides étendus, solubles dans les sulfures alcalins. Les principaux sont le *réalgar*, AsS^2, qui est rouge, et l'*orpiment*, AsS^3, qui est jaune.

COMBINAISONS HYDROGÉNÉES DE L'ARSENIC.

92. Il en existe deux : l'une, mal définie, est un arséniure solide, qui paraît se produire quand l'autre hydrure AsH^3 est abandonné à lui-même à la lumière, ou lorsque l'on décompose l'eau avec un barreau d'arsenic pour électrode négative.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ.

Le composé AsH^3 est un gaz dont les caractères rappellent

ceux du phosphure PhH^3. Il s'obtient toutes les fois que l'on prépare l'hydrogène avec du zinc arsenical, ce qui est fréquent. On le produit en fondant ensemble trois équivalents de zinc et un d'arsenic, et en traitant cet alliage par de l'acide chlorhydrique étendu :

$$AsZn^3 + 3HCl = AsH^3 + 3ZnCl.$$

C'est un gaz incolore, doué d'une odeur alliacée, liquéfiable vers — 40. C'est un poison redoutable : Gehlen en ayant respiré quelques bulles mourut peu de temps après dans d'atroces douleurs :

Deux de ses propriétés ne doivent jamais être oubliées :

1° Il est facilement décomposable par la chaleur en arsenic et en hydrogène.

2° Il est combustible : si l'air est en excès on obtient avec explosion, de l'eau et un sublimé blanc d'acide arsénieux. Il faut employer 6 volumes d'oxygène pour 4 volumes de ce gaz :

$$\underbrace{O^6}_{6\ vol.} + \underbrace{AsH^3}_{4\ vol.} = AsO^3 + 3HO.$$

Si l'air n'est pas en quantité suffisante, il se fait de l'eau et un dépôt brun d'arsenic ; ce dernier cas se présente lorsqu'on approche une allumette enflammée de l'ouverture d'une éprouvette remplie de ce gaz. Une flamme livide accompagne cette combustion.

Il est décomposé, avec dégagement de lumière, par le chlore, qui lui enlève son hydrogène. Le potassium, l'étain et divers autres métaux chassent l'hydrogène de ce corps.

Il est absorbé par les sels de cuivre, qui se changent en arséniures. Il réduit les sels d'or et d'argent en donnant de l'argent métallique et de l'arsenite d'argent qui reste dissous dans l'acide nitrique du nitrate d'argent.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE L'ARSENIC.

93. On en connaît deux :

AsO^3 correspondant à PhO^3, et nommé l'acide arsénieux,
AsO^5 — PhO^5 — — arsénique.

Ces deux acides et leurs sels ont les caractères communs suivants.

1° Ils donnent, quand on les chauffe avec du poussier de

charbon dans le fond d'un tube bouché, un anneau sublimé, brun, miroitant, d'arsenic.

2° Ils fournissent de l'hydrogène arsénié lorsqu'on les introduit dans un appareil dégageant de l'hydrogène.

ACIDE ARSÉNIEUX.

SYNONYME : arsénic blanc, mort aux rats.

$AsO^3 = 99$.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 13,60.
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, 198 (1).
Poids moléculaire 198, formule $As^2\Theta^3$.
Solide, blanc, volatil.

État naturel et préparation. — On rencontre quelquefois ce corps en petits cristaux dans certains minerais de nickel et de cobalt. Le plus souvent, les minerais de ces métaux sont des sulfo-arséniures, et on obtient l'acide arsénieux comme un résidu fort embarrassant du traitement de ces minerais et de certains minerais de cuivre. On grille ces matières dans des fours à réverbère ; il se forme de l'acide sulfureux et de l'acide arsénieux, que l'on oblige à traverser des chambres situées entre le four et la cheminée. L'acide sulfureux s'échappe par cette dernière, tandis que l'acide arsénieux se condense dans le parcours.

D'autres fois on grille le mispickel $FeAsFeS^2$.

On obtient ainsi de l'acide arsénieux, qu'on sublime de nouveau dans une chaudière en fer surmontée de cylindres en tôle. La majeure partie se condense dans les cylindres à une température rapprochée de son point de fusion, et se solidifie en masses semblables au verre : c'est l'acide arsénieux *vitreux*. Le reste, sublimé dans les parties plus froides des tubes, est en cristaux qui sont des prismes rhomboïdaux droits lorsque la température du vase est à 250° ou au-dessus, et qui sont des octaèdres réguliers au-dessous de 250°. C'est donc un corps dimorphe.

L'acide vitreux, abandonné à l'air, s'opacifie lentement de la périphérie au centre, et se change en masses blanches si sem-

(1) L'anomalie que nous avons signalée à propos du phosphore et de l'arsenic se retrouve dans l'acide arsénieux. La molécule de ce corps, c'est-à-dire la quantité qui représente deux volumes de vapeur, renferme $As^4\Theta^6$ au lieu d'$As^2\Theta^3$; ce qui revient à dire que ce corps occupe à l'état de vapeur un volume moitié de celui qu'exige la théorie atomique. La formule $As^2\Theta^3$ représente un volume.

blables à la porcelaine, qu'on appelle cette variété l'acide *porcelané* ou *porcelanique*. Cette action s'accélère par la pulvérisation.

L'acide opaque est formé par une foule de petits cristaux enchevêtrés.

L'acide vitreux est plus dense que l'acide opaque :

Densité de l'acide vitreux (M. Guibourt), 3,738.
— — porcelanique — 3,699.

Le premier se dissout mieux et plus rapidement que le second ;

1 litre d'eau froide dissout 40gr du premier,
— — 14gr du second.

Ces deux variétés paraissent différer l'une de l'autre, comme les variétés de soufre et de phosphore, par de la chaleur latente. En effet, l'acide vitreux solide, et surtout dissous, perd peu à peu de la chaleur en donnant l'acide opaque. Cette chaleur est manifestée dans la circonstance suivante : faites une solution bouillante d'acide vitreux dans l'acide chlorhydrique, laissez-la refroidir dans l'obscurité. Il se déposera de l'acide arsénieux octaédrique ; chaque cristal au moment de sa formation produira un phénomène lumineux, qui prouve un dégagement calorifique intense.

Inversement, faites bouillir de l'acide arsénieux opaque avec de l'eau, il s'en dissoudra une quantité beaucoup plus forte que ne le comporte sa propre solubilité, et qui correspond à la solubilité de l'acide vitreux. Donc celui-ci se forme par l'action de la chaleur sur l'acide porcelanique.

L'acide arsénieux est un acide faible. Comme il donne avec les bases deux séries de sels :

$$2MOAsO^3,$$
$$MOHOAsO^3,$$

c'est un acide bibasique.

Les arsénites alcalins sont solubles dans l'eau. Les autres se dissolvent dans les liqueurs acides ; aussi on n'a pas de précipité ou on a un précipité incomplet en ajoutant de l'acide arsénieux à un sel d'argent, de baryte, de cuivre. Le précipité se forme si l'on sature l'acide par de l'ammoniaque, mais il ne faudrait pas mettre trop de ce réactif ; car plusieurs arsénites sont solubles dans les sels ammoniacaux.

Pour reconnaître l'acide arsénieux on le sature par de l'ammoniaque ou par une autre base, et on verse dans la liqueur un sel de cuivre ou un sel d'argent. Avec le premier on a un précipité

vert, appelé le vert de Scheele; avec le second un précipité blanc jaunâtre; ces précipités sont solubles dans les acides. De plus, l'acide arsénieux libre prend une coloration jaune quand on y verse de l'hydrogène sulfuré, et la liqueur donne lieu à un précipité jaune d'orpiment, AsS^3, quand on ajoute de l'acide chlorhydrique. Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque, dans les liqueurs alcalines en général, et dans les sulfures alcalins.

Si on chauffe de l'acide arsénieux en très petite quantité avec de l'acétate de potasse, il se dégage une odeur pénétrante, infecte, tout à fait caractéristique. C'est le cacodyle ou arséniure de méthyle.

L'acide arsénieux est un réducteur énergique : il décolore le permanganate; il réduit les sels d'or, et nous verrons qu'on l'emploie avantageusement pour préparer l'or pur.

Il est employé pour la fabrication du vert de Scheele, des arsénites.

Emplois médicaux. — L'acide arsénieux est un agent très toxique; aussi ne doit-on ne le prescrire qu'avec une extrême circonspection et ne le livrer que sur une demande signée d'un médecin connu.

A l'extérieur, on l'emploie pour le traitement d'ulcères de mauvaise nature, de plaies cancéreuses, et de certaines maladies de la peau.

A l'intérieur, il est administré contre les fièvres rebelles et dans le traitement des scrofuleux et des vénériens.

A très petite dose, il exerce une action heureuse sur l'économie. Les habitants des contrées montagneuses de la Styric en prennent pour se donner de l'embonpoint, de la fraîcheur, et spécialement lorsqu'ils ont de longues ascensions à faire. Ce composé tempère l'activité de la respiration, et par suite il s'oppose à l'essoufflement; c'est pourquoi on l'administre avec quelque succès dans le traitement de l'asthme. Dans nos pays, on en donne quelquefois aux chevaux que l'on veut vendre. Leur bouche se borde d'écume, leur robe devient soyeuse, et l'animal prend une vigueur momentanée; mais c'est une pratique dangereuse, car l'animal soustrait à ce traitement dépérit bientôt après.

Les préparations d'acide arsénieux les plus connues sont :

La poudre arsenicale du frère Cosme, les pilules asiatiques, les cigarettes arsenicales, la pommade cathérétique, la poudre de Tessier, la liqueur de Fowler, qui est une solution d'arsénite de potasse. Pour la préparer, on fait bouillir dans un ballon :

Acide arsénieux, 5^{gr},
Carbonate de potasse, 5^{gr},
Eau distillée, 500^{gr},

jusqu'à dissolution de l'acide arsénieux. On laisse refroidir, on aromatise, et on étend d'eau de façon à avoir 500 gr. de liqueur. En conséquence, elle renferme le centième de son poids d'acide arsénieux.

Cet acide sert également à faire un savon (savon de Becœur) pour la conservation des dépouilles d'animaux et une pâte pour la destruction des animaux nuisibles.

Le Codex indique, outre les pilules asiatiques, des granules d'acide arsénieux à milligramme.

ACIDE ARSÉNIQUE.

$AsO^5 = 115.$

94. **Préparation.** — Cet acide existe, comme l'acide phosphorique, à l'état anhydre et à l'état hydraté. Seulement la calcination des hydrates en chasse la totalité de l'eau, et même décompose l'acide arsénique en acide arsénieux et en oxygène.

Pour préparer l'acide arsénique, on fait bouillir l'acide arsénieux avec de l'acide nitrique de 1,35 de densité, en opérant comme pour l'acide phosphorique.

La liqueur sirupeuse, abandonnée à elle-même, dépose des cristaux déliquescents dont la formule, AsO^54HO, doit s'écrire $AsO^53HO + Aq$, parce que, ce corps, chauffé vers 110°, ne perd qu'un seul équivalent d'eau, et que les trois autres, ne disparaissant qu'à une température fort élevée, doivent être considérés comme de l'eau de *constitution.*

Le composé

$$AsO^53HO \text{ ou } AsO^8H^3,$$

chauffé vers 160°, fournit l'acide pyroarsénique,

$$AsO^52HO \text{ ou } AsO^7H^2,$$

formé de prismes déliquescents.

Si l'on chauffe le premier composé vers 205°, on obtient des cristaux nacrés qui constituent l'acide métarsénique :

$$AsO^5HO \text{ ou } AsO^6H.$$

Donc il y a parfaite analogie entre cet acide et l'acide phosphorique.

On reconnaît l'acide arsénique aux caractères suivants, qui

le distinguent de l'acide arsénieux. Il ne se colore au contact de la solution d'hydrogène sulfuré qu'autant que l'on fait bouillir la liqueur avec de l'acide sulfureux, lequel a pour effet de ramener l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux.

L'acide arsénique, saturé par l'ammoniaque ou par une autre base, fournit avec les sels de cuivre un précipité blanc bleuâtre et avec les sels d'argent un précipité rouge brique. Ces précipités sont solubles dans les acides et aussi dans un excès de sel ammoniacal.

L'acide arsénique est un corps oxydant, et il est employé comme tel pour la fabrication des couleurs à base d'aniline.

EMPOISONNEMENTS PAR LES COMPOSÉS ARSENICAUX.

Il y a vingt à trente ans, l'arsenic était l'agent qui servait à commettre la majeure partie des empoisonnements; depuis cinq à six ans on n'en constate plus que 3 à 5 chaque année. Il faut attribuer cette diminution à diverses causes, et notamment à la perfection des méthodes qui servent à reconnaître ce poison.

Parmi les composés arsenicaux, l'acide arsénieux était presque toujours employé, parce qu'on le trouve dans le commerce où il sert à diverses industries, parce qu'il est à peine sapide, et qu'il possède la blancheur et l'aspect de la farine.

95. **Poisons hyposthénisants.** — L'acide arsénieux est un poison pour tous les animaux et même pour les végétaux (*M. Chatin*).

Il était classé parmi les poisons irritants; M. Tardieu le range parmi les poisons hyposthénisants. Ces agents peuvent produire, il est vrai, une irritation locale, mais c'est là un effet particulier et non pas un caractère essentiel. La saveur âcre, la constriction à la gorge, les nausées, les vomissements, les évacuations alvines ne se déclarent jamais avec cette violence qui est l'indice des poisons irritants. Ce qui les distingue essentiellement, c'est un abattement profond, une oppression extrême, une respiration difficile, un refroidissement général, une sueur visqueuse, la suppression de l'urine, la cyanôse de la peau, des convulsions qui aboutissent à la paralysie, et enfin à une syncope qui amène la mort en plusieurs jours, quelquefois en quelques heures. Le plus souvent l'intelligence se conserve intacte. Les matières vomies, au lieu

d'être porracées et bilieuses, sont muqueuses, jaunâtres, quelquefois sanguinolentes.

Les lésions sont beaucoup moins graves que dans le cas des poisons irritants : ainsi l'on n'a jamais observé la perforation de l'estomac. On remarque des escharres dures, grises, des ecchymoses sur les parois de cet organe, et des points blancs sur la surface intérieure du canal intestinal.

Les poisons de cet ordre pénètrent avec beaucoup plus de rapidité que les corrosifs dans toutes les parties du corps, parce qu'ils n'ont pas sur les tissus une action énergique qui les arrête au point où ils sont placés : aussi les retrouve-t-on dans les divers organes et dans la plupart des excrétions.

L'acide arsénieux est le type de ces poisons. Les membranes muqueuses, le derme, la peau même en permettent l'absorption : 10 à 30 centigrammes ont amené la mort en vingt-quatre heures.

Les symptômes et les lésions que nous venons d'indiquer lui sont applicables. Dans quelques cas l'action est violente et amène la mort en quelques heures. Le plus souvent elle arrive après deux, six à dix jours d'atroces souffrances.

Soins à donner. — Lorsque l'on est appelé à donner des soins à une personne empoisonnée, la première chose à faire est de provoquer des vomissements pour expulser le poison qui est encore dans l'estomac. En même temps il faut s'efforcer de ramener la chaleur, et aussitôt après on doit administrer un antidote, le peroxyde de fer récemment préparé (*M. Bunsen*) ou mieux la magnésie faiblement calcinée (*M. Bussy*). L'un et l'autre forment des arsénites insolubles qui empêchent l'absorption du poison.

M. Bouchardat a recommandé le protosulfure de fer; on a préconisé les sulfures alcalins, les eaux sulfureuses, mais ces contre-poisons n'ont pas la valeur des précédents.

Recherche de l'arsenic. — L'expert doit faire porter ses recherches sur les restes d'aliments, sur les produits vomis et sur les autres déjections, enfin sur les organes après l'autopsie. Il agira de préférence sur l'estomac, sur les intestins et sur le foie.

Supposons le cas le plus simple : une poudre blanche trouvée dans le fond des vases contenant les aliments, ou un liquide qui, évaporé à sec, a donné un dépôt blanc.

Une faible quantité jetée sur un charbon incandescent produira une fumée blanche et dégagera une odeur alliacée. Une autre portion, chauffée dans le fond d'un tube avec 2 ou 3 fois

son poids de poussier de charbon contenant un peu de carbonate de soude, donne naissance à un anneau miroitant d'arsenic qui se dépose à quelques centimètres du point chauffé et qui, se déplace lorsqu'on le chauffe. Il faut bien dessécher le tube, et il convient d'empêcher l'accès de l'air en fermant par un petit tampon de coton ce tube, qui doit avoir environ 15 cent. de longueur. On peut aussi broyer un ou deux grains de cette substance blanche avec du cyanure de potassium bien sec ou mieux fondu, et chauffer dans le tube. L'emploi du cyanure est préférable parce qu'il réussit avec tous les composés de l'arsenic.

Ceci constaté, on coupera le tube avec une lime triangulaire au-dessus du charbon et on chauffera l'anneau. Il se changera en acide arsénieux, et il se sublimera sous forme d'un enduit cristallin blanc. On dissoudra ce dépôt dans l'eau, et on essayera les caractères de l'acide arsénieux.

L'anneau miroitant possède aussi la propriété de se dissoudre rapidement dans une solution d'hypochlorite alcalin. Enfin, il se dissout dans l'acide nitrique, et la liqueur présente les caractères de l'acide arsénique.

Quelques centigrammes suffiront à faire ces essais.

96. **Élimination des matières organiques.** — L'examen des autres matières se fera de la même façon; mais, comme les substances organiques masquent les réactions de l'arsenic, du cuivre, etc., il faut commencer par détruire ces matières. Toutefois on aura préalablement étalé ces substances dans un vase plat, et examiné leur contenu avec une grande attention, à l'œil nu ou à la loupe; car souvent on y a découvert par ce moyen les points blancs d'acide arsénieux, ou la poudre verte d'arsénite de cuivre.

Souvent l'expert n'a pas d'indication sur la nature du poison, et par conséquent la méthode d'élimination des matières organiques doit être aussi générale que possible, c'est-à-dire elle doit permettre de retrouver une matière toxique minérale quelconque au milieu des substances animales. Aussi, ce que nous allons dire ne s'applique pas spécialement à l'arsenic, mais aux divers poisons minéraux.

La carbonisation, — procédé généralement employé pour l'arsenic, — se pratique par l'action de l'acide sulfurique; et les moyens les plus commodes sont ceux de MM. Flandin et Danger, d'une part, et de MM. Schneider et Fyfe, d'autre part.

La combustion de la matière organique s'opère, 1° par le chlore (*M. Jacquelain*), 2° par l'acide chlorhydrique et le chlorate de

potasse (*M. Duflos*), 3° par l'eau régale (*MM. Malaguti et Sarzeaud*), 4° par l'acide azotique et l'azotate de potasse (*M. Wöhler*).

Procédé Flandin et Danger. — On divise les matières suspectes en menus fragments, et on les arrose dans une capsule de porcelaine bien propre avec le tiers de leur poids d'acide sulfurique pur. On chauffe sur un feu doux en agitant continuellement avec une tige en verre : la masse, qui est d'abord à l'état d'une bouillie brune, s'épaissit et devient noire. Bientôt il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique; on chauffe tant que ces vapeurs se dégagent, mais il faut éviter de porter au rouge le fond de la capsule.

La masse noire, sèche et friable, qui résulte de cette action, est abandonnée au refroidissement, puis pulvérisée dans un mortier de porcelaine. La poudre obtenue est additionnée d'une petite quantité d'acide nitrique pur (le 15e ou le 20e du poids du charbon), et le mélange est chauffé à feu très doux pour chasser l'excès d'acide nitrique ajouté. L'addition de ce corps a pour effet d'oxyder l'arsenic ou le métal qui aurait été réduit dans le traitement des matières par l'acide sulfurique.

Lorsque le charbon est tout à fait sec on laisse refroidir, on épuise le résidu par l'eau bouillante et on filtre. La liqueur doit être tout à fait incolore : c'est sur elle qu'on opère la recherche du poison minéral par les moyens indiqués plus haut, ou par l'emploi de l'appareil de Marsh (99).

Ce procédé, très employé en France, n'est pas à l'abri de reproche; en effet, lorsque les matières organiques sur lesquelles on opère contiennent du sel marin, il peut se former, par l'action de ce sel sur le composé arsenical en présence de l'acide sulfurique, du chlorure d'arsenic, qui est volatil. Or les tissus, les liquides animaux, les aliments contiennent du sel. On a proposé, pour éviter cet inconvénient, d'opérer la carbonisation dans une cornue tubulée, en verre, munie d'une allonge et d'un récipient, et MM. Tardieu et Roussin annoncent avoir tiré un très bon parti de cette modification. On verse les matières dans la cornue, on y ajoute le quart de leur poids d'acide sulfurique, en s'arrangeant de façon que la cornue ne soit pleine qu'au tiers, et on chauffe au bain de sable jusqu'à ce que la masse soit changée en un charbon sec et friable.

Ce charbon est retiré de la cornue, pulvérisé, et traité par un quinzième ou un vingtième d'acide azotique. On maintient ce mélange au bain-marie pendant une heure environ; on ajoute de l'eau distillée chaude, et on filtre. On lave ce filtre tant que

l'eau coule acide, puis on évapore cette liqueur au bain de sable jusqu'à ce que toute odeur nitreuse ait disparu; la température ne doit pas dépasser 250°. On étend d'eau la liqueur, et on filtre dans le cas où il se serait formé un dépôt de sulfate de chaux.

L'expérience nous a montré que cette modification à la méthode de Flandin et Danger en rend l'exécution très difficile. Les matières s'attachent au fond de la cornue, le mélange mousse avec persistance, la réaction est longue, irrégulière, parce qu'on ne peut pas agiter le mélange, et, malgré l'autorité des deux savants qui recommandent cette manière d'opérer, nous n'oserions la conseiller à des experts qui n'auraient pas une très-grande habitude de ces sortes d'expériences.

M. Gautier opère ainsi : 100 gr. de matière sont coupés en morceaux, et introduits dans une capsule en porcelaine de 600^{cc}. On les traite par 30 gr. d'acide nitrique ordinaire et modérément chauffé. La substance se liquéfie et se colore en orangé. On ajoute 5 gr. d'acide sulfurique, et on chauffe jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs d'acide sulfurique. On laisse tomber sur le résidu 10 à 12 gr. d'acide nitrique. La matière se liquéfie de nouveau. Quand tout l'acide a été introduit on chauffe jusqu'à ce que la masse commence à se carboniser. La matière facile à pulvériser est alors épuisée par l'eau bouillante.

Procédé de MM. Schneider et Fyfe. — L'arsenic est amené à l'état de chlorure d'arsenic en traitant les matières suspectes par un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique. Ce procédé est très employé en Angleterre et en Allemagne (*fig.* 81).

A, cornue tubulée dans laquelle on peut verser, à l'aide d'un tube en S ou d'un tube à entonnoir, de l'acide sulfurique par petites portions. Elle est chauffée au bain de sable.

B, allonge.

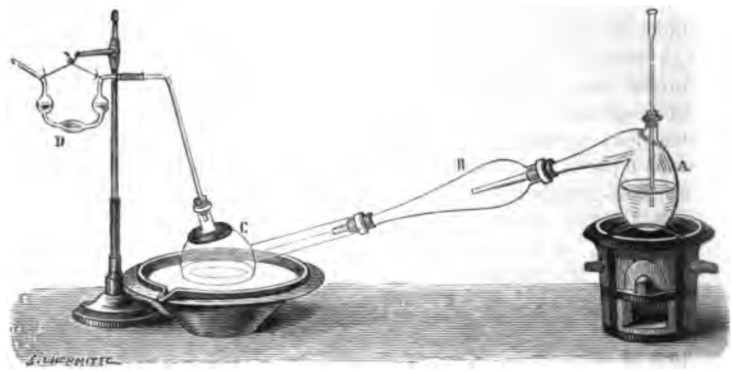
C, récipient bien refroidi.

D, tube à 3 boules contenant de l'eau distillée.

Les matières liquides desséchées au bain-marie, ou les fragments d'organe sont placés dans la cornue avec le quart de leur poids de sel fondu. On chauffe peu à peu, et on y verse lentement un peu moins d'un équivalent d'acide sulfurique, eu égard à un équivalent de sel, car il faut éviter la formation de l'acide sulfureux.

L'action étant conduite avec lenteur, tout l'arsenic reste dans le récipient; s'il en échappait un peu, on le trouverait dans le

tube à boules. Si ce liquide est limpide, on peut s'en servir directement pour la recherche de l'arsenic. Dans le cas contraire on le transforme en sulfure d'arsenic, méthode excellente qui doit suivre la destruction des matières organiques par les procédés dont il nous reste à parler.



Fi 81.

Ce procédé, bon dans le cas de l'acide arsénieux, n'est pas applicable quand il s'agit de l'acide arsénique.

97. **Transformation d'un liquide renfermant du chlorure d'arsenic et de l'acide arsénique en sulfure d'arsenic.** — On réunit le liquide du tube à boules à celui du récipient, on les étend de leur volume d'eau dans un ballon, on y ajoute de l'acide sulfureux dissous pour transformer l'acide arsénique en acide arsénieux, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré en maintenant la liqueur vers 40° à 50°, afin que la transformation soit complète. Lorsque la liqueur exhale une forte odeur d'acide sulfhydrique, on la laisse refroidir complètement dans le courant gazeux, on bouche le vase, et on l'abandonne pendant un jour.

Le sulfure précipité est recueilli sur un petit filtre, lavé plusieurs fois avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré, puis une fois ou deux à l'eau. Il est mis alors en macération, dans un ballon, avec de l'eau contenant son volume d'ammoniaque pendant une demi-heure environ, ce qui se fait facilement en fermant le col du ballon avec un bouchon.

On recommence un traitement semblable à l'ammoniaque,

on réunit ces liquides qui contiennent tout le sulfure d'arsenic à l'état de sulfure double, et on les évapore à sec au bain-marie dans une capsule de porcelaine. Il reste du sulfure d'arsenic qui peut être mêlé à de la substance organique. On le traite dans le même vase par de l'acide azotique fumant qui forme de l'acide arsénique; on évapore à sec, on imbibe le résidu avec de l'acide sulfurique concentré, et on chauffe lentement au bain de sable jusqu'à ce qu'il commence à se former des fumées blanches d'acide sulfurique. La masse refroidie est épuisée par l'eau bouillante. Elle renferme de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique que l'on soumet à l'appareil de Marsh (99).

Il est nécessaire de mettre un excès d'acide sulfurique et de maintenir l'action de la chaleur assez longtemps, afin que tous les composés organiques soient carbonisés.

On peut amener aussi l'arsenic à l'état métallique. A cet effet, on mélange le sulfure avec du cyanure de potassium et un peu de carbonate de soude sec; on place ce mélange dans le fond d'un petit tube bouché, et on le chauffe. L'arsenic se sublime et forme un anneau miroitant dans les parties supérieures du tube.

98. **Autres méthodes de destruction des corps organiques.** — Avant de décrire l'appareil de Marsh, jetons un coup d'œil rapide sur les autres moyens employés pour détruire les matières organiques. S'ils sont rarement employés pour la recherche spéciale de l'arsenic, ils peuvent servir pour d'autres poisons minéraux, et il ne faut pas oublier que souvent l'expert n'a que des indications vagues ou même qu'il n'en a pas sur l'agent toxique qui a servi au crime.

Procédés par le chlore. — M. Jacquelain fait passer un courant de chlore dans les matières suspectes divisées, et délayées dans de l'eau jusqu'à ce que la masse soit devenue blanche. Après vingt-quatre heures de repos, si la liqueur exhale l'odeur du chlore, on la jette sur un linge, on lave deux ou trois fois ce qui reste sur le linge, on l'exprime et on soumet les liqueurs au courant d'hydrogène sulfuré (97).

Au lieu de préparer le chlore par la méthode ordinaire, on peut faire arriver de l'acide chlorhydrique dans un flacon renfermant une bouillie de chlorure de chaux et faire passer le gaz dans le vase où sont les matières suspectes. Par ce moyen le dégagement gazeux s'opère à froid.

MM. Malaguti et Sarzeaud sont arrivés à détruire complètement les matières enterrées depuis longtemps, et changées en

gras de cadavre, en les soumettant à l'action de l'eau régale. L'opération se fait dans une cornue munie d'une allonge et d'un récipient. On chauffe; le chlorure d'arsenic distille et se décompose par l'eau qui passe en même temps. On traite cette liqueur par l'hydrogène sulfuré pour former le sulfure d'arsenic.

Procédé par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. — Ce procédé, dû à Duflos, est à tort rarement employé dans notre pays, parce qu'il est sûr et applicable à la plupart des poisons métalliques. Or, puisque l'expert n'a le plus souvent aucune notion sur la nature spéciale du poison, il a le plus grand intérêt à faire usage, pour la destruction des matières animales, de la méthode la plus générale possible.

Les substances sont placées dans une capsule en porcelaine avec leur poids environ d'acide chlorhydrique concentré. On porte ce vase sur un bain-marie et on y ajoute du chlorate de potasse par petites quantités : il se dégage des vapeurs jaunes, dues à un mélange de divers composés gazeux du chlore et d'oxygène. On doit ajouter le chlorate par très petites portions (un demi-gramme environ), parce que ces composés chlorés sont détonants. La masse épaisse et brune se liquéfie et blanchit; il ne reste bientôt plus en suspension que des débris de tissus et des corps gras décolorés. A ce moment, on arrête l'addition du chlorate, et on chauffe tant que le liquide exhale l'odeur du chlore. Ce point étant atteint, on jette le mélange sur un linge ou sur un filtre, et on lave plusieurs fois le résidu. Les eaux réunies sont dans un état convenable pour la recherche du poison.

Dans le cas spécial de l'arsenic, cet agent se trouve à l'état d'acide arsénique. Il ne s'y rencontre pas de chlorure parce que ce corps est décomposable par l'eau.

Procédé par le nitre. — Il n'est pas à recommander.

Procédé par les lames métalliques. — On place les matières dans une capsule de porcelaine avec un excès d'acide et de l'eau, puis on fait bouillir pendant une demi-heure environ. On filtre et on plonge les deux électrodes en platine d'une pile faible dans la liqueur filtrée. L'arsenic ou le métal se déposent au pôle négatif.

M. Roussin annonce avoir obtenu d'excellents résultats par l'emploi de lames de magnésium.

Nous verrons aussi que dans le cas des poisons organiques on sépare ceux-ci des matières animales par de l'éther, de l'alcool, des acides dilués et des bases faibles.

Procédé par la dialyse. — Enfin, on peut faire usage de la dialyse pour isoler certains agents toxiques. Nous avons décrit le

dialyseur (37). Des expériences directes ont montré : que la strychnine et l'émétique traversent en presque totalité la membrane poreuse pour se rendre dans l'eau pure; que l'acide arsénieux, en présence de certains corps organiques, et le sublimé corrosif se dialysent difficilement; par conséquent, cette méthode est loin d'être générale. De plus, si l'action est trop prolongée, les matières animales (*colloïdes*) passent en partie à travers la membrane. Si la quantité d'eau pure est trop grande, elle presse la membrane poreuse, et arrête la diffusion; s'il y a trop peu d'eau, toutes les matières passent. Cette méthode exige donc une habitude très grande. Elle peut rendre service surtout lorsqu'on ignore complètement la nature du poison, en permettant dans certains cas de l'isoler de la majeure partie des matières animales colloïdes.

99. **Appareil de Marsh.** — Nous recommanderons de préférence pour détruire la matière organique, dans le cas de l'arsenic, la méthode par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique qui a l'avantage de s'appliquer à tous les poisons métalliques.

Cela fait, on commence par essayer sur le liquide obtenu les caractères indiqués (95). Puis il doit être soumis à l'essai dans l'appareil de Marsh.

En 1836, J. Marsh observa que des traces d'un composé oxygéné de l'arsenic, placées dans un vase qui dégage de l'hydrogène, produisent un gaz qui renferme aussitôt de l'arsenic; car, si l'on fait dégager ce gaz par un tube effilé, et qu'on écrase la flamme en plaçant dans son milieu un corps froid et blanc, comme une soucoupe, il se forme immédiatement sur ce corps une tache brune, brillante d'arsenic.

L'appareil de Marsh, modifié par MM. Chevalier et Orfila, se compose d'un flacon d'un demi-litre auquel est adapté un tube recourbé (*fig.* 82). On y place du zinc, on le remplit d'eau jusqu'à moitié, et on verse peu à peu de l'acide sulfurique par le tube à entonnoir. Pour plus de sûreté, on doit toujours avoir deux appareils semblables, l'un marchant à blanc avec les mêmes réactifs que le second, où l'on introduira les liquides à examiner. Le tube


Fig. 82.

recourbé porte une boule soufflée dans le verre, afin de condenser les vapeurs d'eau qui retombent dans le flacon.

Une commisssion de l'Académie a adopté une modification de cet appareil, et c'est d'elle que l'expert devra faire usage (*fig.* 83).

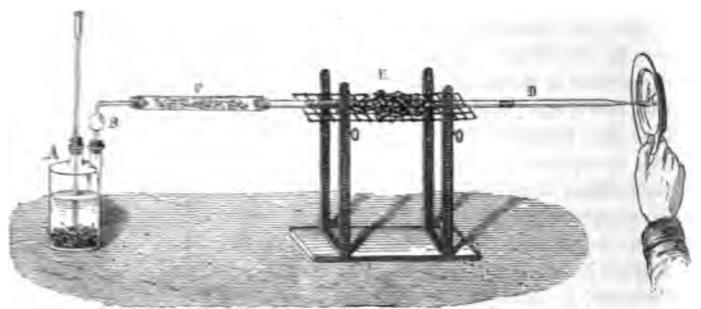


Fig. 83.

A, flacon d'un demi-litre environ qui ne devra pas être rempli au delà des deux tiers.

B, tube à boules dont l'extrémité, plongeant dans le flacon, est terminée en biseau.

C, tube contenant de l'amiante pour arrêter les gouttes liquides qui auraient été entraînées malgré la forme biselée du tube et la boule.

D, tube en verre vert, étroit, et long de 40 centimètres, enveloppé vers le premier tiers, sur une longueur de 6 à 8 centimètres, par une feuille de laiton mince (*clinquant*).

E, grille, placée sous le clinquant, sur laquelle on pose des charbons rouges, ou un appareil à chauffage par le gaz produisant le même office.

On conduira l'action lentement, de façon que le flacon ne s'échauffe pas. Au bout de huit ou dix minutes de dégagement de gaz, on chauffera le clinquant, puis on ajoutera le liquide à essayer par petites portions, car le dégagement en reçoit d'ordinaire une notable accélération.

S'il y a de l'arsenic il se formera un anneau miroitant en D par suite de la décomposition de l'hydrogène arsénié. Mais une certaine quantité de gaz échappant à la décomposition, il convient d'enflammer le jet gazeux et d'écraser la flamme avec des soucoupes ou des capsules en porcelaine dont on promène successive-

ment les diverses parties dans l'intérieur de la flamme. Lorsque l'on a recueilli une quantité suffisante d'arsenic à l'état de taches, on adapte au tube D un tube de Liebig renfermant une solution d'azotate d'argent. L'azotate d'argent est décomposé à froid et donne naissance à de l'argent métallique et à de l'arsénite d'argent qui reste dissous. La présence de l'argent fait déjà soupçonner l'existence de l'arsenic. On filtre et on sature la liqueur exactement par l'ammoniaque : il se sépare de l'arsénite d'argent jaune qu'on essaie (95).

Les liquides que l'on soumet à l'appareil de Marsh ne doivent pas contenir d'acide nitrique ou de produits nitreux. L'acide nitrique réagit sur l'hydrogène et fournit de l'ammoniaque et des composés nitreux. L'hydrogène attaque violemment les composés oxygénés de l'azote, et il peut en résulter des explosions. De plus, l'arsenic est changé, d'après M. Blondlot, en flocons d'hydrure solide sur lesquels l'hydrogène est sans action. Des traces de sucre, d'alcool, de gomme, etc., rendent ce corps attaquable par l'hydrogène; aussi conseille-t-on d'ajouter dans l'appareil un peu de sucre dissous, mais il vaut mieux éviter la présence de tout produit nitreux.

Si le liquide soumis à l'appareil de Marsh renfermait des matières organiques non détruites, le liquide mousserait, et il pourrait se former des taches charbonneuses. Ces taches sont très difficilement solubles dans l'acide azotique; dans ce cas la liqueur évaporée, puis reprise par l'eau, ne se colore pas en rouge brun par la solution de nitrate d'argent.

Il est également indispensable de produire un dégagement lent d'hydrogène, car il pourrait arriver qu'une petite quantité de sel de zinc fût entraînée dans la flamme, et alors, le zinc étant réduit, il se formerait une tache. Les taches de zinc se dissolvent dans l'acide azotique; si l'on évapore la solution, et qu'on reprenne par l'eau, le liquide ne produit pas de coloration brune avec le nitrate d'argent, et elle précipite en blanc par une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque étendu d'eau.

Le sulfure d'arsenic n'est pas décomposé dans l'appareil de Marsh; on ne doit donc jamais opérer avec l'arsenic à l'état de sulfure. De plus, on ne doit verser dans l'appareil que de l'acide sulfurique étendu et froid, et entretenir un courant peu rapide; sans quoi cet acide serait réduit et il se formerait de l'hydrogène sulfuré qui transformerait l'arsenic en sulfure. Enfin les matières doivent avoir été assez chauffées avec l'acide sulfurique pendant la carbonisation pour qu'il ne reste pas d'acide

sulfureux dans le charbon, car cet acide serait également réduit à l'état d'acide sulfhydrique (67).

Le chlore libre, l'acide chlorique, les sels de cuivre, de mercure, arrêtent aussi la production de l'hydrogène arsénié.

Le moyen suivant m'a donné d'excellents résultats quantitatifs dans l'analyse de l'eau de la Bourboule, et s'applique dans tous les cas. On recueille les gaz de l'appareil de Marsh dans deux tubes en U, placés bout à bout, contenant du verre concassé, mouillé d'acide nitrique fumant. On décante cet acide nitrique dans une capsule après 2 ou 3 heures de dégagement gazeux, on lave les tubes deux fois à l'eau pure, et on évapore le liquide à sec au bain-marie. On reprend le résidu par l'eau et on y dose l'acide arsénique soit à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, soit par la liqueur d'urane (166).

Dans ce dernier cas on titre la liqueur d'urane avec une solution d'acide arsénieux faite, par exemple, avec 5 gr. d'acide arsénieux. On les dissout dans de l'acide azotique bouillant, on évapore à sec et on reprend par l'eau pour faire un litre. Cette liqueur contient $0^{gr},0581$ d'acide arsénique par litre. Voici comment MM. Millot et Maquenne conseillent d'opérer. On commence par préparer les solutions suivantes :

1° Acétate de soude cristallisé 100 gr.; acide acétique ordinaire 50 gr.; eau pour faire un litre.

2° On dissout 20 gr. d'azotate d'urane dans un demi-litre d'eau environ. Après avoir ajouté quelques gouttes d'ammoniaque on redissout le précipité formé par la proportion d'acide acétique rigoureusement nécessaire, et on complète un litre.

3° On dissout 100 gr. de prussiate jaune de potasse dans un litre d'eau.

On mesure 10^{cc} de la liqueur arsénicale dans une capsule de porcelaine, on en fait environ 100^{cc} avec de l'eau, puis, après y avoir ajouté 10^{cc} de la solution d'acétate, on porte à l'ébullition, et on verse goutte à goutte la liqueur d'urane placée dans une burette.

La précipitation de l'arsenic à l'état d'arséniate d'urane est complète lorsqu'une goutte du liquide bouillant se colore en rouge au contact d'une goutte de la solution de ferrocyanure déposée sur une assiette.

On retranche $0^{cc},5$ du volume consommé, et en divisant $0^{gr},0581$ par le nombre de centimètres cubes, on a le titre de la liqueur pour 1^{cc}. (Il correspond environ à 0 gr, 005 d'acide arsénique.)

On répète le même essai avec la solution soumise à l'appareil de Marsh.

Les taches et les anneaux seront examinés avec les plus grands soins, car l'antimoine possède la propriété de donner un antimoniure d'hydrogène volatil, décomposable par la chaleur et produisant des taches et des anneaux comme le fait l'arsenic.

Taches d'arsenic.	Taches d'antimoine.
Brunes ou d'un brun noir.........	Noires ou d'un noir gris.
Brillantes.......................	Rarement brillantes; le centre présente souvent un reflet blanchâtre.
Très facilement dissoutes par les hypochlorites (eau de Javel).	A peine attaquées.
Anneaux d'arsenic.	**Anneaux d'antimoine.**
Bruns ou d'un brun noir.........	Gris ou noirs.
Brillants.......................	Ils n'offrent l'aspect métallique que vers le bord le plus voisin de la partie chauffée.
Volatils; ils se déplacent quand on les chauffe faiblement dans le courant d'hydrogène.	Très peu volatils, ils ne se déplacent pas dans le courant d'hydrogène, mais ils fondent et se divisent en globules si l'on chauffe fortement.
L'anneau, chauffé modérément dans un courant de gaz sulfhydrique, se change en un anneau jaune de sulfure d'arsenic.	L'anneau, chauffé dans un courant de gaz sulfhydrique, fournit un sulfure orangé ou noir.
Cet anneau jaune n'est pas attaqué lorsqu'on le soumet à un courant de gaz chlorhydrique.	Cet anneau disparaît dans le courant de gaz chlorhydrique, et fournit du chlorure d'antimoine. La vapeur recueillie dans de l'eau présente les caractères des sels d'antimoine (103).

Si l'on verse quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque sur les taches, la dissolution est lente dans le cas de l'arsenic, rapide avec l'antimoine. La liqueur, évaporée à sec au bain-marie, fournit avec le premier un résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, avec le second un résidu orangé, immédiatement soluble dans l'acide. Le sulfure d'arsenic est, au contraire, soluble dans l'ammoniaque, et celui d'antimoine ne l'est pas.

Si l'on touche les taches avec une goutte de solution de chlo-

rure de chaux ou d'eau de Javel, l'arsenic disparaît aussitôt, tandis que la teinte de l'antimoine est à peine affaiblie au bout de quelques heures.

Voici enfin un très bon caractère : on verse dans la soucoupe une ou deux gouttes d'acide nitrique concentré, puis on chauffe légèrement : les taches disparaissent. On évapore le liquide à sec en tenant la capsule à la main, ou bien on sature par une goutte ou deux d'ammoniaque et on chauffe un peu pour chasser l'excès d'ammoniaque. Si l'on ajoute alors une goutte de nitrate d'argent neutre, on n'aura pas de coloration dans le cas de l'antimoine, et il se formera un précipité rouge brique avec l'arsenic. L'acétate d'argent remplacera le nitrate avantageusement.

Pour doser l'arsenic et l'antimoine on soumet les matières à l'appareil de Marsh et l'on fait passer les gaz dans une solution de nitrate d'argent : l'arsenic se change en acide arsénieux dissous et l'antimoine en antimoniure d'argent insoluble. On recueille celui-ci sur un filtre, on le lave et on le traite par de l'eau régale : l'argent donne du chlorure d'argent qu'on sépare après avoir étendu d'eau, et on a l'antimoine en solution qu'on précipite par l'acide sulfhydrique.

Dans la liqueur arsénieuse, on verse de l'acide chlorhydrique, on étend d'eau pour précipiter tout le chlorure d'argent qu'on sépare en filtrant, et on a dans la liqueur l'acide arsénieux qu'on précipite par l'acide sulfhydrique. Ces sulfures d'arsenic et d'antimoine peuvent être recueillis, sur un filtre taré, mais après avoir lavé les filtres à l'eau, il sera bon de les laisser se dessécher à l'étuve, et de les laver avec du sulfure de carbone pour dissoudre un peu de soufre qui est précipité en même temps par l'acide dans le cas où il se serait formé un peu d'hyposulfite.

Certains terrains contiennent de l'arsenic ; il est dès lors indispensable d'essayer la terre avoisinant le cercueil. A cet effet, on place dans une capsule de porcelaine 2 à 3 kilogrammes de cette terre bien divisée, on y ajoute de l'eau de façon à l'amener à l'état de bouillie, et on rend ce liquide fortement alcalin par l'addition d'une solution de potasse. On jette sur une toile bien lavée, puis sur un filtre. On sature les liqueurs par un léger excès d'acide sulfurique, on évapore à sec, et on élève la température au point de détruire la matière organique. On reprend par l'eau, on évapore pour faire cristalliser la majeure partie du sulfate de potasse, et on essaye l'eau mère dans l'appareil de

Marsh. On pourrait aussi faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur saturée par l'acide sulfurique.

Enfin, on ne peut qu'encourager l'expert à faire un essai tout à fait semblable sur un même poids de foie ou de poumon de bœuf, dans un vase semblable, et avec les mêmes réactifs. L'expert doit conserver sous cachet une partie des taches, des anneaux, et des réactifs. Il doit garder ses appareils, les produit des réactions et une portion des matières sur lesquelles il a opéré.

Recherche de l'arsenic dans les eaux minérales.— Il est une autre circonstance dans laquelle le médecin ou le pharmacien peuvent avoir à rechercher l'arsenic; c'est dans une eau minérale. La présence de l'arsenic dans les eaux n'a pas été signalée depuis un temps très long; elle a été observée en 1837 par M. Tripier, mais depuis cette époque cette substance a été trouvée dans un grand nombre d'eaux ferrugineuses, où elle existe à l'état d'arséniate de fer. Le mélange ocreux de peroxyde et de carbonate de fer qui entoure l'orifice des sources ferrugineuses en renferme souvent.

Pour déceler l'arsenic on traite ce dépôt par l'acide sulfurique concentré; il se forme du sulfate de fer. On introduit directement cette bouillie dans l'appareil de Marsh.

On reconnaîtra des traces d'arsenic en mettant la matière arsénicale (des papiers colorés à l'arsenic par exemple), dans un tube avec un petit fragment d'étain, de l'eau et quelques gouttes d'acide chlorhydrique : il se forme, surtout en chauffant légèrement, de flocons noirs d'arsenic. L'antimoine ne se réduit pas dans cette circonstance.

ANTIMOINE.

Découvert par Basile Valentin.

Sb = 120,6 (1).

Solide. Aspect métallique.
Densité, 6,7.
Fusible vers 430°, volatil au rouge blanc.

100. **Extraction, purification.** — Le minerai de ce corps est le sulfure d'antimoine SbS^3, la *stilbine* des minéralogistes.

Comme ce composé est fusible, et que sa gangue est du quartz, substance infusible, on chauffe la matière dans un creuset

(1) Le poids atomique de l'antimoine se confond avec son équivalent.

percé par le fond. Le sulfure fond et coule dans un vase placé dessous, tandis que le quartz reste dans le creuset. Ce sulfure se solidifie en longues aiguilles grises, brillantes qui s'accolent : c'est le *minerai cru* d'antimoine. On le grille dans un four à réverbère, ce qui donne un oxysulfure liquide, que l'on fond avec un mélange de charbon et de carbonate de soude. Le charbon réduit l'oxyde, le sel de soude réagit sur le sulfure pour donner du sulfure de sodium, de l'acide carbonique et de l'oxyde d'antimoine, qui est réduit aussi par le charbon; de sorte qu'en résumé l'on a un culot d'antimoine surnagé par du sulfure de sodium.

Cet antimoine impur est purifié pour les besoins de la médecine. A cet effet on en fond 16 parties dans un creuset avec 1 partie de sulfure d'antimoine et 2 parties de carbonate de soude. L'oxygène de la soude oxyde l'arsenic, le soufre change les métaux étrangers en sulfures; ces produits forment une scorie surnageant l'antimoine. On fond enfin une dernière fois ce métal avec son poids de soude.

Propriétés. — Ce métal est blanc à reflet bleu, cassant et pulvérisable, cristallisable en rhomboèdres. Les pains d'antimoine offrent à leur surface l'image d'une étoile dont les rayons ont l'aspect des feuilles de fougère.

Ce corps, à peu près inoxydable à la température ordinaire, prend feu vers le rouge en répandant des fumées blanches d'oxyde. Il brûle dans le chlore. Il est sans action sur l'acide chlorhydrique; il n'attaque l'acide sulfurique que si celui-ci est bouillant et concentré; il réagit avec violence sur l'acide azotique et se change en une poudre blanche formée d'acide antimonique.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE L'OXYGÈNE, LE SOUFRE, LE CHLORE.

Antimoniure d'hydrogène. — On n'a pas obtenu ce corps à l'état de pureté, mais on sait (99) que lorsque l'on verse un liquide antimonié dans un appareil de Marsh il se produit un gaz qui a les caractères généraux de l'hydrogène arsénié.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ANTIMOINE.

101. On en connaît deux, qui correspondent, l'un aux acides phosphoreux et arsénieux, l'autre aux acides phosphorique et arsénique.

Oxyde d'antimoine SbO^3. = Ce corps se présente sous les deux mêmes formes dimorphiques que l'acide arsénieux, des octaèdres réguliers et des prismes droits à base rhombe.

Il est insoluble dans l'eau, fusible et volatil, réductible par le carbone et par l'hydrogène.

C'est un corps qu'on doit placer à la limite des acides et des bases. Pour l'obtenir à l'état hydraté il n'y a qu'à verser un carbonate alcalin dans un de ses sels :

$$SbCl^3 + 3NaOCO^2 = 3NaCl + 3CO^2 + SbO^3.$$

Cet hydrate se dissout dans les bases fortes en donnant de véritables antimonites.

On le prépare, mélangé à l'autre oxyde d'antimoine SbO^5, en tenant de l'antimoine en fusion dans un têt en terre simplement recouvert par un autre têt. L'air, qui s'infiltre entre les deux creusets, forme à la surface du bain de belles aiguilles, appelées en pharmacie les *fleurs argentines d'antimoine*. Ce corps n'est pas de l'oxyde d'antimoine pur; il renferme aussi de l'acide antimonique, de sorte que sa formule se rapproche de SbO^4. Certains savants admettent en effet l'existence d'un oxyde SbO^4 obtenu, soit en grillant SbO^3, soit en calcinant SbO^5.

Acides antimonique et méta-antimonique. — L'antimoine fournit, quand on l'attaque par l'acide azotique, une poudre blanche qui est un acide correspondant à l'acide métaphosphorique. Sa formule est SbO^5 HO ou SbO^6H; mis avec les bases, cet hydrate, appelé par M. Frémy l'acide antimonique, ne fournit qu'une seule classe de sels, SbO^6 M. Il serait plus rationnel de le nommer acide méta-antimonique (90).

L'action de l'eau sur le perchlorure d'antimoine fournit un second hydrate appelé l'acide méta-antimonique, dont la composition est représentée par SO^5 2HO ou SbO^7H^2.

Ce corps correspond à l'acide pyrophosphorique, car au contact de la potasse il donne deux sels,

$$2\,KOSbO^5,$$
$$KOHOSbO^5.$$

Lorsque, d'après M. Frémy, on chauffe l'antimoniate de potasse dans un creuset d'argent, avec un grand excès de potasse, et qu'on lave avec de l'eau froide le produit de cette action, on obtient un résidu qui est le pyro-antimoniate de potasse acide (biméta-antimoniate). Ce sel se dissout dans de l'eau à 50° en-

viron ; cette dissolution, versée dans un sel de soude, y donne un précipité : or c'est le seul réactif connu qui précipite les sels de soude.

Il existe une préparation très ancienne, appelée *l'antimoine diaphorétique lavé*, qui a pour formule brute $KO\ 2\ SbO^5+6\ HO$

On la prépare en jetant dans un creuset rouge par petites portions un mélange intime de 2 parties de nitre et de 1 partie d'antimoine. On maintient le mélange au rouge pendant une demi-heure et on retire la matière pâteuse. On la pulvérise, on la lave par décantation jusqu'à ce que l'eau n'ait plus de saveur, et on la fait sécher.

Les eaux de lavage saturées par l'acide sulfurique fournissent un précipité abondant, autrefois connu sous le nom de *matière perlée de Kerkringius*, qui est de l'acide antimonique hydraté.

COMPOSÉS SULFURÉS DE L'ANTIMOINE.

102. **Sulfure d'antimoine** SbS^3. — Nous avons dit que ce corps est le minerai d'antimoine.

Sa densité est 4,6. Il fond facilement et s'oxyde partiellement dans l'air, à la température de sa fusion, en donnant des matières vitreuses de compositions diverses, appelées de noms également différents, *verre ou foie d'antimoine*, *crocus*, *safran des métaux*, etc. Ces matières sont des oxysulfures d'antimoine contenant une notable proportion de silice prise au vase où le grillage a eu lieu.

Ce sulfure est très aisément réduit par l'hydrogène et le fer. L'acide chlorhydrique l'attaque et donne, outre l'acide sulfhydrique, du chlorure d'antimoine ; c'est le mode de préparation de ces deux corps. Il se dissout facilement dans les sulfures alcalins.

Ce corps a été employé à une dose assez forte, 4 à 8 grammes par jour, pour le traitement des maladies scrofuleuses. Il entre dans la composition des tablettes antimoniales de Kunckel, médicament rarement usité. La poudre de James s'obtient en grillant sur un têt chauffé 1 p. de sulfure d'antimoine et 1 p. de corne de cerf, jusqu'à ce que la masse ait pris une nuance grise. Ce produit est pulvérisé, puis chauffé au rouge vif dans un creuset pendant deux heures. On obtient ainsi un produit complexe renfermant des oxydes d'antimoine et du phosphate de chaux. Ce médicament est employé en Suisse, en Angleterre : on le dit purgatif et fébrifuge.

Kermès. — Ce médicament, si vanté autrefois, a été décou-

vert par Glauber; le gouvernement français acheta en 1720 le secret de sa préparation. Ce corps est un mélange de sulfure d'antimoine contenant de petites quantités de sulfure de sodium, et d'oxyde d'antimoine renfermant de petites quantités d'alcali.

On le prépare par voie sèche ou par voie humide. Par voie sèche on fond, d'après le conseil de Berzelius, 3 p. de sulfure d'antimoine avec 8 p. de potasse.

Le kermès par voie humide est préféré. On porte à l'ébullition 250 p. d'eau dans une chaudière en fonte, puis on y ajoute 22 p. de carbonate de soude en cristaux et 1 p. de sulfure finement pulvérisé (procédé Cluzel).

On entretient l'ébullition pendant une heure au moins; on abandonne le mélange au repos pendant quelques instants pour que le liquide s'éclaircisse, on sépare la solution limpide par décantation, et l'on verse le reste sur un filtre chauffé. On reçoit le liquide dans des terrines reposant dans de l'eau chaude, et on laisse refroidir, aussi lentement que possible, jusqu'au lendemain. On recueille sur un filtre le kermès déposé, on le lave à l'eau froide, et on le dessèche dans une étuve peu chauffée.

La théorie de cette opération est la suivante. La soude du carbonate réagit sur une partie du sulfure pour donner du sulfure de sodium et de l'oxyde d'antimoine; le sulfure de sodium dissout à chaud du sulfure d'antimoine, mais ce dernier se précipite par le refroidissement en entraînant une petite quantité de sulfure alcalin.

Pareillement, l'oxyde alcalin dissout à chaud de l'oxyde d'antimoine, mais ce dernier se précipite par le refroidissement en entraînant une petite quantité d'alcali. On voit parfaitement à la loupe les grains d'oxyde d'antimoine dispersés dans le sulfure hydraté qui forme le produit principal.

Lorsque l'on verse un acide dans l'eau mère de laquelle s'est déposé le kermès, il se précipite une matière, à laquelle sa teinte a fait donner le nom de *soufre doré d'antimoine*, qui est un mélange de sulfure SbS^3 et de sulfure SbS^5.

Le kermès est souvent fraudé par ce soufre doré. L'ammoniaque ne se colore pas à froid au contact du kermès pur, elle jaunit lorsqu'il s'y trouve du soufre doré. Le kermès est falsifié quelquefois avec de la brique ou du peroxyde de fer. S'il renferme de la brique il ne se dissoudra pas totalement dans l'acide chlorhydrique; et s'il contient de l'oxyde de fer, la liqueur sera jaune, tandis que la solution du kermès pur dans l'acide chlorhydrique est incolore.

Persulfure d'antimoine Sb S^5. — On l'obtient sous forme de flocons jaunes rougeâtres en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré dans du perchlorure d'antimoine dissous dans de l'eau contenant de l'acide tartrique.

CHLORURES D'ANTIMOINE.

103. **Trichlorure.** — Ce corps, appelé d'ordinaire protochlorure d'antimoine, est le résidu de la préparation de l'acide sulfhydrique (65). Le liquide restant dans le ballon est décanté, et filtré au besoin, puis il est évaporé dans une capsule de porcelaine ou mieux dans une cornue en verre. On laisse perdre le liquide distillé tant qu'il se dégage de la vapeur d'eau, et on n'adapte un récipient qu'au moment où la liqueur tombant sur une soucoupe y forme des cristaux. On chauffe alors vivement à siccité.

Le liquide distillé se solidifie sous forme d'une matière incolore et cristalline, ayant l'aspect gras de beurre. Elle fond à 73° et bout au rouge sombre.

Une petite quantité d'eau dissout ce chlorure, qui est très déliquescent, mais un excès d'eau forme un précipité blanc d'oxychlorure SbO^2Cl, cristallisé en octaèdres, et la décomposition a lieu jusqu'à ce que la liqueur renferme une quantité limite d'acide chlorhydrique qui est de 160 gr. par litre. Toute liqueur qui renferme une proportion d'acide plus grande reproduit du protochlorure; toute liqueur qui en renferme une proportion moindre amène une nouvelle formation d'oxychlorure et d'acide libre. L'oxychlorure précédent est à peine décomposé par l'eau froide; il est décomposé par l'eau bouillante et fournit finalement des prismes d'oxyde d'antimoine SbO^3.

Cet oxychlorure est connu sous le nom de *poudre d'Algaroth*.

Si l'on ajoute de l'acide tartrique à la solution elle n'est plus précipitée par l'eau.

Les solutions de protochlorure d'antimoine se reconnaissent aux caractères suivants.

Soude ou potasse. Précipité blanc d'oxyde SbO^3, soluble dans un excès de ces réactifs, insoluble dans l'ammoniaque.

Carbonates alcalins. Dégagement d'acide carbonique, précipité blanc d'oxyde insoluble dans le réactif.

Acide sulfhydrique. Précipité jaune orangé soluble dans les sulfures alcalins et dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'ammoniaque.

La réaction de l'acide sulfhydrique est la seule qui réussisse avec l'émétique.

Pentachlorure. — C'est un liquide volatil et umant, décomposable par l'eau comme le perchlorure de phosphore,

$$SbCl^5 + 7HO = 5HCl + SbO^5 2HO.$$

Il se prépare en dirigeant un courant de chlore sec sur de l'antimoine chauffé dans une cornue.

Action sur l'économie. — L'antimoine métallique n'est pas vénéneux; on l'administrait autrefois à l'état de petites balles (*pilules perpétuelles*). Il n'en est pas de même des composés de l'antimoine, et notamment de l'émétique. Ce corps sera étudié plus loin; disons seulement ici qu'il a causé plusieurs fois des empoisonnements involontaires, des suicides et des empoisonnements criminels. Nous avons donné en détail la manière de constater la présence de l'antimoine et de le distinguer de l'arsenic (99).

A petite dose, l'émétique agit comme vomitif; à dose plus forte, c'est un véritable poison. De faibles doses souvent répétées amènent la mort d'une manière certaine. Il s'élimine par les reins et par le foie; aussi dans les empoisonnements doit-on rechercher l'antimoine dans le canal digestif, dans l'urine et dans la bile. Lorsqu'il est absorbé à la longue, il pénètre dans tous les organes : on en trouve dans le cœur, dans les poumons, et même dans le cerveau et dans les os.

Les contre-poisons de l'émétique sont le thé, l'infusion de quinquina, et en général les astringents

4e FAMILLE.

CARBONE, SILICIUM, BORE, ZIRCONIUM.

CARBONE.

C = 6. Cet équivalent représente 1 volume.

Poids atomique, Ȼ = 12.

Corps infusible et fixe. Il brûle en donnant des gaz (oxyde de carbone, acide carbonique).

104. Toutes les fois que l'on calcine une substance organique, il reste une matière noire qui est formée par du carbone mêlé de cendres; aussi prépare-t-on le carbone pur en calcinant du sucre pur ou tout autre corps organique débarrassé de sels minéraux.

Cette variété de carbone est amorphe, noire, friable, inaltérable à l'air aux températures ordinaires, mais combustible lorsqu'elle est chauffée.

On connaît aussi le carbone sous forme cristalline, et même c'est un corps dimorphe.

Graphite. — L'une de ces variétés est noire. On la connaît sous les noms de *plombagine*, de *mine de plomb* ou de *graphite*. C'est une substance que l'on a rencontrée dans le sol de divers pays. Les mines les plus importantes ont été celles du Cumberland; elles sont à peu près épuisées aujourd'hui. On en exploite de très belles en Sibérie et à Ceylan.

La fonte de fer est parsemée de paillettes hexaédriques de graphite, et on peut les isoler en traitant la masse par de l'acide chlorhydrique dilué, qui dissout le métal et qui laisse le graphite sans altération.

La plombagine est très molle et très onctueuse; on la découpe en parallélipipèdes qui, introduits dans un manchon en bois, constituent nos crayons ordinaires. La plombagine conduit l'électricité; aussi l'emploie-t-on à revêtir la gutta-percha et les moules non conducteurs avant de les plonger dans les bains de galvanoplastie. Enfin on en fait des creusets très réfractaires pour la fusion des métaux.

Diamant. — La seconde variété dimorphique du charbon n'est plus noire et opaque; c'est au contraire la substance la plus blanche et la plus transparente qu'on connaisse, c'est le diamant. Ce fait est tellement extraordinaire qu'il n'a été démontré

qu'au commencement de ce siècle. Les académiciens de Florence, ayant vu des diamants soumis à une température très haute disparaître en totalité, avaient admis que ce corps est volatil. Lavoisier démontra que ce n'était pas une évaporation car ce corps ne disparaît qu'autant que l'on fait intervenir l'air, et qu'il se dégage de l'acide carbonique comme lorsque le charbon brûle. Guyton de Morveau et Davy prouvèrent que c'était du carbone pur en établissant que le diamant ne donne dans sa combustion que de l'acide carbonique et qu'il en donne autant que le charbon pur.

Le diamant brûle quand il est chauffé entre les deux pôles d'une pile de 50 éléments, mais avant que cette combustion ait lieu il se gonfle et se change en charbon ordinaire (*M. Jacquelain*).

On a vainement essayé la transformation inverse. La chaleur la plus forte n'a pas réussi, soit à fondre, soit à volatiliser le charbon ordinaire d'une manière évidente.

Un seul agent, la fonte de fer, dissout le carbone amorphe, mais les cristaux qui se déposent par le refroidissement sont des lamelles hexaédriques de graphite.

Le diamant est cristallisé dans le système cubique. Souvent ce sont des octaèdres réguliers d'une grande perfection : M. Coster en avait exposé de magnifiques en 1867. Ordinairement, chacune des faces de l'octaèdre est remplacée par une pyramide à trois ou à six faces, et alors on a un solide à 24 faces ou à 48 faces.

Le diamant est le plus dur de tous les corps; il raye le verre et même le rubis. En outre, les faces du diamant sont curvilignes, de sorte que si l'on presse un diamant contre une lame de verre, il pénètre comme un coin; un léger coup sépare le verre en deux.

Cette extrême dureté fait employer les diamants noirs ou défectueux à la taille du granite, du porphyre et des autres pierres sur lesquelles l'acier s'émousse, et par suite au percement des tunnels des chemins de fer.

Le diamant doit son emploi dans la joaillerie à sa transparence et à sa réfringence sans pareilles. Sa valeur varie avec sa blancheur, et elle croît au moins proportionnellement au carré de son poids. L'unité de poids à laquelle on rapporte le diamant est le carat, qui pèse 200 milligrammes. Le diamant venait de l'Inde dans l'origine, maintenant il nous arrive presque exclusivement du Brésil, et on en importe en Europe environ 36 kilogrammes par an; comme le diamant brut vaut 100

francs le carat, ce poids représente 18 millions de francs. Le diamant ne se trouve pas dans une roche déterminée; on le rencontre au milieu des terres rougeâtres entraînées par les eaux, et on l'en sépare par des lavages sur des tables, où le diamant reste par suite de sa densité considérable, qui est de 3,50 à 3, 54. C'est Louis de Berquem (de Bruges) qui découvrit, vers le milieu du quinzième siècle, la manière de tailler les diamants en les frottant sur une meule horizontale en acier, tournant avec une grande vitesse, contre de la poussière de diamant délayée dans de l'huile. Cette poudre, désignée sous le nom d'*égrisée*, provient du broyage des diamants défectueux et des diamants taillés antérieurement. Le diamant est fixé dans de la soudure fusible à chaud et solide à froid.

On ne connaît guère que deux manières de tailler le diamant, la taille en *brillant*, et la taille en *rose*, qui s'applique aux diamants plats et petits. Le carat de petits diamants taillés, pesant un demi-carat au plus, vaut environ 250 francs, un diamant d'un carat atteint déjà une valeur de 450 à 500 francs.

Parmi les variétés de charbon amorphe on utilise surtout aujourd'hui le noir de fumée, le coke, le charbon de bois et le noir animal.

Noir de fumée. — Lorsqu'un corps très carburé brûle, il donne naissance à une flamme fuligineuse en raison de ce qu'elle est souillée par un excès de charbon non brûlé. Supposons qu'on embrase dans un foyer de la résine ou du goudron, et qu'on force les vapeurs à passer dans une chambre avant d'arriver à la cheminée, le charbon entraîné se condensera dans cette chambre sous forme de flocons légers, constituant le noir de fumée, qui renferment un cinquième environ de matière organique. On le prépare beaucoup plus pur en le recalcinant en vase clos.

L'encre de Chine et l'encre d'imprimerie ont le noir de fumée pour base.

Coke. — Le coke est le résultat de la calcination de la houille en vases clos. Cette opération se fait surtout pour la fabrication du gaz de l'éclairage; la calcination s'opère dans des cornues en terre.

La houille renferme 75 à 85 pour 100 de carbone; le reste est formé d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de cendres. Le coke reste dans la cornue sous forme d'une masse grise, spongieuse. Ce corps laisse en brûlant 8 à 15 pour 100 de cendres, et il dégage dans cette combustion une chaleur suffisante pour évapo-

rer 70 à 75 fois son poids d'eau. Il absorbe à l'air 2 à 3 pour 100 d'eau. Un mètre cube pèse de 400 à 430 kilogrammes.

Charbons de bois. — 100 parties de bois séché à l'air contiennent environ :

37 carbone,
62 hydrogène et oxygène,
1 cendres.

Deux procédés d'extraction sont usités, celui des meules ou des forêts, et celui des cornues.

1° La meule est établie dans la forêt sur une aire en terre bien dressée. Elle est formée de branches et de troncs de bois disposés sur plusieurs rangs les uns à côté des autres et recouverts de branchages, puis de terre et de gazon bien tassés. On allume le feu en jetant du bois embrasé dans un espace laissé libre au centre de la meule, et on perce successivement de petites ouvertures dans la couverture, afin que l'air pénètre dans les diverses parties en quantité suffisante pour opérer la carbonisation.

2° Le bois est chauffé dans des cornues en tôle placées au milieu d'un foyer. Ces cornues sont adaptées à un serpentin et à un récipient où se condensent divers liquides (*esprit de bois, acide acétique ou pyroligneux, créosote*).

Dans le premier cas le rendement n'est que 17 à 18 pour 100. Dans le second il est de 25 à 28 pour 100, et l'on tire en outre un parti avantageux des gaz combustibles, de l'esprit de bois et surtout de l'acide pyroligneux; mais il faut transporter le bois dans l'usine, installer des foyers, des cornues, des récipients pour recueillir les liquides, et brûler une certaine quantité de combustible étranger. De plus, ce charbon a moins de valeur parce que, préparé dans un cylindre en tôle tout à fait à l'abri de l'air, il brûle trop rapidement.

Le charbon de bois ne pèse que 210 à 230 kilogrammes au mètre cube, parce qu'il est percé de pores qui sont remplis d'air; réduit en poudre, il possède une densité double de celle de l'eau. Il s'embrase à une température plus basse que le coke et s'éteint plus difficilement, mais il dégage moins de chaleur dans sa combustion. Il absorbe 10 à 12 pour 100 d'humidité dans l'air.

Usages médicaux. — Nous verrons plus loin que le charbon de bois est extrêmement poreux, et qu'il doit à cette porosité d'être doué de la propriété d'absorber les gaz et, par suite, les

matières infectes. On l'emploie, en raison de cette faculté, comme anti-putride, pour absorber les gaz de l'estomac, enlever la fétidité de l'haleine, détruire l'odeur des plaies, désinfecter les eaux, etc.

On fait quelquefois des tablettes de charbon d'après le conseil de M. Chevalier. Le Codex a adopté cette préparation. On en fait une poudre dentifrice, en mêlant intimement : charbon de bois léger, 200 gr.; poudre de quinquina gris, 100 gr.; essence de menthe poivrée, 1 gr.

On doit faire usage d'un bois léger, tel que le peuplier ou le bouleau, et le calciner assez fortement pour que le charbon brûle sans odeur, sans flamme et sans fumée.

Le charbon de Belloc est fabriqué par la calcination en vases clos de jeunes pousses de peuplier de trois à quatre ans. On lave le charbon plusieurs fois à l'eau bouillante, on le sèche, et on le porphyrise.

Noir animal. — On donne généralement ce nom à la matière charbonneuse qui résulte de la calcination des os en vases clos, mais on emploie quelquefois du charbon de sang, d'éponges, etc. Enfin on fait usage dans la peinture d'une matière, appelée noir *d'ivoire,* de *Cologne,* qui s'obtient par la calcination des rognures d'ivoire faites par les tablettiers, ou des pieds de mouton lavés et nettoyés.

Le noir d'os ordinaire se fabrique en très grande quantité pour la décoloration et la désinfection. On fait usage, soit d'os cuits provenant des ménages, soit d'os crus sortant des abattoirs. On fait bouillir les os crus avec de l'eau, pour enlever la graisse; puis on les place dans des marmites en fonte ou en terre superposées de façon que le fond de l'une fasse l'office de couvercle pour celle qui est au-dessous. Ces vases sont empilés en grand nombre, sur plusieurs rangs, dans une chambre en briques chauffée par un foyer inférieur. Le four étant plein, on ferme toutes les ouvertures, sauf quelques carneaux par où s'échappent les gaz, et on chauffe. L'opération exige huit à douze heures; elle est terminée lorsqu'il ne se dégage plus de produits gazeux inflammables. On éteint le feu, on laisse refroidir, on défourne. La matière obtenue est noire, elle a gardé la forme de l'os qui l'a produite. On la broie entre des cylindres cannelés, ou dans des moulins, et on la passe au blutoir pour en séparer la poudre fine.

Le noir n'est pas à beaucoup près du charbon pur; il n'en renferme guère que 10 pour 100, le reste est du carbonate et

surtout du phosphate tribasique de chaux. Il retient aussi 5 à 10 millièmes d'azote de la matière organique.

Pouvoir décolorant des charbons. — C'est un chimiste russe, Lowist, qui découvrit en 1813 la puissance considérable avec laquelle le charbon opère la décoloration des liquides organiques, et qui reconnut que cette faculté est plus développée dans le noir que dans le charbon de bois.

Cette propriété absorbante reçut bientôt diverses applications, et aujourd'hui la fabrication du sucre et son raffinage consomment d'immenses quantités de noir.

On a établi que la décoloration est plus active dans des liqueurs chaudes que dans des liqueurs froides; qu'un milieu neutre ou légèrement acide est préférable à un milieu alcalin; que le pouvoir décolorant est dû surtout au charbon, et que ce corps agit en raison de sa porosité; que le carbonate et le phosphate de chaux exercent dans le noir animal une action propre. On a eu l'idée d'essayer le pouvoir décolorant du charbon imprégné de matières minérales et calciné avec elles, et on a vu que ces matières modifient le pouvoir décolorant; ainsi les charbons de fécule, de sang, d'albumine, etc., le noir de fumée calciné avec de la potasse ou de la soude, acquièrent une puissance décolorante considérable.

Lorsque le noir animal en grains est saturé de matières colorantes, lorsque, par exemple, il ne peut plus servir à décolorer les jus sucrés, on le revivifie, et on peut dire qu'aujourd'hui le noir animal sert tant que l'usure ne l'a pas réduit en une poudre dont la ténuité bouche le passage aux liquides.

Le noir est alors vendu aux agriculteurs et il constitue un excellent engrais.

Pour revivifier le noir on le lave avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure, pour enlever la chaux et les matières salines dont il s'est saturé. On le sèche, et enfin on le soumet à une calcination qui doit être faite à une température peu élevée.

Il peut arriver qu'un pharmacien ait à déterminer la valeur d'un noir. Voici comment il convient d'opérer :

On se procure un noir type, de bonne qualité, dont on conserve un échantillon; on en pèse 10 gr., ainsi que 10 gr. du noir à essayer; on filtre lentement et à cinq ou six reprises sur le type un volume connu d'eau de caramel, puis on répète le même essai sur l'autre noir avec la même quantité d'eau de caramel, et en opérant d'une façon tout à fait identique.

Ceci fait, on verse 10cc de chacune des liqueurs dans deux tubes divisés semblablement, et on ajoute de l'eau dans le tube contenant le liquide qui a passé sur le noir à essayer, jusqu'à ce que la teinte des deux liqueurs soit la même. S'il a fallu ajouter 6cc, la valeur du noir sera dans le rapport de 10 à 16 avec celle du noir type.

Pouvoir absorbant et désinfectant des charbons. — Il résulte de ce que nous venons de dire que le charbon animal absorbe les matières colorantes, et que cette faculté appartient, quoique à un degré moindre, à certains autres charbons.

Cette propriété n'est pas limitée aux matières colorantes, elle s'applique aux gaz et aux sels; c'est un fait général.

On démontrera plus tard que ce corps, agité avec de l'acétate de plomb, décompose partiellement ce sel pour en absorber la base, que de même il enlève la chaux à l'eau de chaux.

Toutes les variétés de charbon ne possèdent pas la faculté absorbante. Nulle dans le graphite et le diamant, elle est excessivement développée dans le charbon de bois et dans le noir animal. Elle est due à la porosité, et c'est pour cette raison que le graphite et le diamant n'en sont pas doués. En effet, ce n'est pas une propriété spécifique du charbon; elle appartient au platine spongieux, à l'alumine et aux autres corps poreux.

Plus le charbon est poreux, plus le pouvoir absorbant est développé. Ainsi, elle est extrêmement forte dans le charbon de bois; or Mitscherlich a calculé que la surface des cellules dans un morceau de charbon de bois pesant 0gr,956 s'élève environ à 8 mètres carrés.

Tous les gaz ne sont pas également absorbés; on remarque qu'ils le sont d'autant plus qu'ils sont plus solubles dans l'eau: ainsi, d'après de Saussure, 1 volume de charbon de bois absorbe

90	fois son volume	de gaz	ammoniac,
85	—	—	chlorhydrique,
65	—	—	sulfureux,
1,75	—	—	hydrogène.

Les gaz ne se combinent pas au charbon; ils éprouvent une sorte de dissolution dans les pores du charbon. Ainsi, quand on prend deux charbons allumés, qu'on les plonge sous le mercure et qu'on passe l'un dans une cloche d'ammoniaque, l'autre dans une cloche de gaz chlorhydrique, le mercure remplit aussitôt les deux vases; si alors on retire les charbons, et qu'on les mette en contact, il se produit des fumées abondantes

comme lorsqu'on approche l'un de l'autre deux agitateurs imprégnés de ces gaz.

On tire parti de ce pouvoir absorbant du charbon vis-à-vis des gaz pour opérer des désinfections. C'est par suite de cette faculté que l'on conserve des viandes en les entourant de charbon, qu'on purifie les eaux en les passant à travers des filtres contenant du charbon. Il suffit d'agiter pendant quelques instants une solution d'acide sulfhydrique avec une pincée de noir animal pour lui enlever son odeur.

Il n'y a pas davantage combinaison du charbon avec la matière colorée; la substance colorée est fixée sur le charbon par une action capillaire à la façon des couleurs dans les tissus. Pour montrer que la couleur n'est pas détruite, on décolore de la teinture de tournesol par le noir, on recueille celui-ci sur un filtre, et on le lave avec une solution bouillante de carbonate de soude : le liquide s'écoule coloré.

M. Melsens a profité de cette faculté d'absorption considérable pour liquéfier l'ammoniaque, le chlore, l'acide sulfureux, en chauffant dans le tube de Faraday (48) de la braise refroidie, soumise à un courant longtemps prolongé de ces gaz.

Le carbone joue quelquefois un rôle chimique, mais il est toujours faible : de la braise saturée de chlore sec puis soumise à l'action de l'eau fournit de l'acide chlorhydrique et un peu d'acide carbonique.

Usages pharmaceutiques. — Certains sirops doivent être traités par le noir pour être décolorés. Il ne faut pas employer à ces usages le noir du commerce; supposons, par exemple, un sirop acide, il attaquera le carbonate de chaux contenu dans le noir. Il faut donc le purifier.

On délaye le noir ordinaire dans l'eau de manière à faire une pâte assez consistante, et on y ajoute le huitième de son poids d'acide chlorhydrique du commerce. Au bout d'une heure environ, on délaye la masse dans de l'eau bouillante, on la jette sur une toile, on la lave à l'eau bouillante, et on la sèche. Si l'on voulait enlever au noir tout le phosphate de chaux, il faudrait le traiter par 5 ou 6 fois son poids d'acide chlorhydrique, et même répéter plusieurs fois ce traitement; la matière perd 85 à 90 pour 100 de son poids, mais elle devient éminemment absorbante.

Le noir absorbe l'iode, les matières tannantes, les alcaloïdes; aussi ne doit-on jamais l'employer comme agent de décoloration dans les recherches toxicologiques.

Combustibilité du charbon. — Cette matière est d'autant plus combustible qu'elle est moins dense; son pouvoir calorifique croît au contraire avec sa densité. Il se forme dans sa combustion de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, suivant que l'air est en excès ou qu'il manque.

Plonge-t-on un charbon incandescent dans l'eau sous une cloche, l'eau est détruite, car on recueille de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et même un peu de carbure d'hydrogène.

Le charbon s'unit directement au soufre vers le rouge pour donner l'acide sulfocarbonique CS^2.

C'est l'agent réducteur par excellence des oxydes et des sels. Par suite de cette circonstance il forme la base d'un grand nombre de traitements métallurgiques.

Si l'on veut avoir une idée approximative de la valeur d'un combustible (houille par exemple), on en prend 10 gr. que l'on calcine dans un petit creuset couvert enfermé dans un creuset en terre rempli de charbon. Quand le tout est refroidi, on retire le creuset intérieur, on pèse le coke obtenu, on voit s'il est boursouflé ou s'il occupe le même volume que la houille qui l'a produit, et enfin on en prend le poids.

D'autre part, on incinère avec lenteur 10 gr. de ce combustible dans une petite capsule, on pèse les cendres, et au besoin on en fait l'analyse. Des cendres rouges indiquent la présence du fer qui provient ordinairement de la pyrite de fer contenue dans la houille, et c'est là une fâcheuse circonstance : ce soufre dans les traitements métallurgiques rend les métaux cassants; de plus il attaque les grilles des fourneaux.

On pulvérise 1 gr. de matière, et on le mêle avec 40 à 45 gr. de litharge; on introduit dans un creuset en terre ce mélange, que l'on recouvre de 15 à 20 gr., de litharge, puis on chauffe lentement ce vase de manière à tenir la litharge bien fondue pendant un quart d'heure. Le creuset étant froid, on le casse, et on trouve dans le fond un culot de plomb, que l'on pèse.

On sait que 1 gr. de charbon pur donne 34 grammes de plomb. Si alors on représente par p le poids de plomb obtenu, le pouvoir calorifique sera représenté *approximativement* par

$$\frac{p}{34} \times 7815,$$

parce que 7815 est le pouvoir calorifique du charbon pur.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE.

On en connaît deux qui sont :

l'oxyde de carbone $CO =$ 2 vol.
l'acide carbonique $CO^2 =$ 2 vol.

OXYDE DE CARBONE.

Découvert à la fin du siècle dernier, par Lassonne et Priestley.

$CO = 14$. Cet équivalent représente 2 vol.
Densité rapportée à l'air 0,967.
Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 28.
Formule moléculaire, $\text{C}\!\!\!-\text{O}\!\!\!-$ (1).
Gaz neutre, non liquéfiable. Toxique. Combustible.

105. **Préparation, propriétés.** — On chauffe dans un ballon (*fig.* 84) des cristaux d'acide oxalique avec 5 ou 6 fois

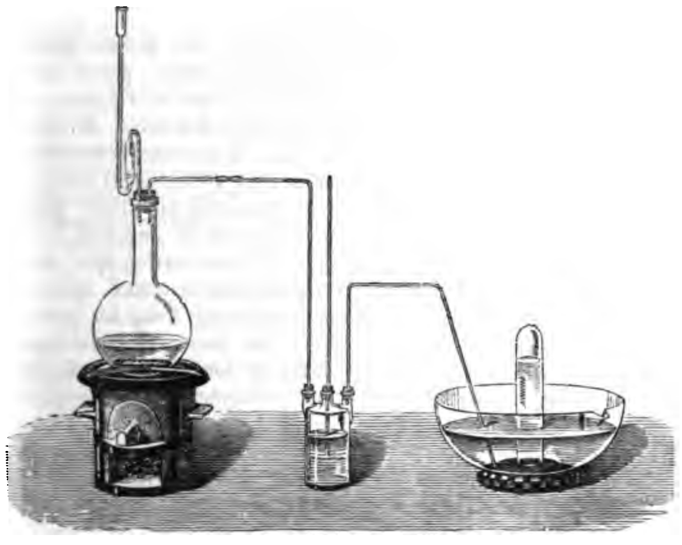


Fig. 84.

leur poids d'acide sulfurique concentré, et l'on force le gaz à

(1) $\text{C}\!\!\!- = 12$.

passer dans une solution étendue de potasse, en vue de retenir l'acide carbonique qui se produit en même temps. On a :

$$C^2O^3 3 HO = CO + CO^2 + 3 HO,$$

ou mieux :

$$C^4O^6 6 HO = \underbrace{C^2O^2}_{4 \text{ vol.}} + \underbrace{C^2O^4}_{4 \text{ vol.}} + 3 H^2O^2.$$

Toutes les fois que l'on place l'acide oxalique dans des conditions telles qu'il perde son eau, il se résout en oxyde de carbone et en acide carbonique. L'acide sulfurique agit de cette façon.

On obtiendra ce gaz tout à fait débarrassé d'acide carbonique en remplaçant dans l'expérience précédente l'acide oxalique par le prussiate jaune de potasse. On s'arrêtera lorsque la matière commence à se tuméfier.

L'oxyde de carbone est gazeux, incolore, inodore et permanent. Il est dangereux à respirer (108).

Il est neutre au tournesol, il brûle avec une flamme bleue. Après cette combustion il trouble l'eau de chaux, parce qu'il s'est formé de l'acide carbonique, dont la propriété saillante est de donner avec l'eau de chaux un dépôt insoluble de carbonate de chaux. L'oxyde de carbone est un excellent combustible. Il se combine directement et à volume égal avec le chlore, lorsque ces deux gaz secs sont exposés au soleil, pour donner le gaz *chloroxycarbonique* ou *chlorure de carbonyle* $C^2O^2 Cl^2$, que l'on peut considérer comme de l'acide carbonique dans lequel la moitié de l'oxygène est remplacée par du chlore. Ce chlorure est un gaz incolore, décomposable par l'eau en acides chlorhydrique et carbonique. Si l'on fait passer dans un tube porté au rouge un mélange de vapeur de soufre et d'oxyde de carbone, on obtient le corps $C^2O^2S^2$. L'oxyde de carbone jouit donc de la propriété de fixer l'oxygène, le chlore et le soufre comme le ferait un corps simple.

Ce gaz est dissous rapidement par une solution d'oxyde de cuivre Cu^2O dans l'acide chlorhydrique, ce qui permet de l'absorber dans les mélanges gazeux.

Si l'on introduit dans de l'oxyde de carbone sur la cuve à mercure une balle de plâtre, imprégnée d'une solution concentrée d'acide chromique, ce gaz se transforme totalement en acide carbonique à la température ordinaire.

L'oxyde de carbone sert de lien entre la chimie minérale et

la chimie organique. M. Berthelot, dans une expérience remarquable, a montré que ce gaz, chauffé pendant dix heures dans des tubes scellés avec de la potasse, disparaît et que la potasse est alors saturée par un acide que nous étudierons plus tard sous le nom d'acide formique,

$$C^2O^2 + KOHO = KOC^2HO^3.$$

Pour déterminer la composition de l'oxyde de carbone on le brûle dans un eudiomètre à mercure par un excès d'oxygène sec. Comme 2 volumes de ce gaz absorbent 1 volume d'oxygène et donnent 2 volumes d'acide carbonique, qui a pour composition CO^2, il est clair que la formule la plus simple de l'oxyde de carbone est CO, et que cette formule représente 2 volumes.

Mais nous avons vu que lorsqu'un corps était neutre on lui donnait la formule qui représente 4 vol. de vapeur (36); donc la formule rationnelle est :

$$C^2O^2 = 4 \text{ vol.}$$

ACIDE CARBONIQUE.

Découvert par Paracelse et Black, déterminé par Lavoisier.

$CO^2 = 22$. Cet équivalent représente 2 volumes.
Densité rapportée à l'air, 1,529. Poids du litre, 1gr,976.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 44.
Formule moléculaire, $\mathrm{C\!\!\!-\,O\!\!\!-}^2$.
Gaz incolore, à saveur aigrelette, liquéfiable, très dense, non toxique.
Acide faible, éteint les corps en combustion.

106. **État naturel, préparation.** — L'acide carbonique existe toujours dans l'air, puisqu'il est le produit principal de la respiration animale, de la combustion de la houille et des charbons divers, et des fermentations alcoolique et putride. On rencontre dans la nature une foule de carbonates, et le carbonate de chaux est, avec la silice, la roche la plus commune de l'écorce du globe.

On obtient cet acide toutes les fois qu'on brûle du charbon, du bois dans l'air; mais il est souillé par l'azote de l'air et par l'oxyde de carbone. On le prépare à l'état de pureté en décomposant à froid, dans l'appareil à hydrogène, un carbonate par un acide très étendu, et l'on emploie presque exclusivement le carbonate de chaux (*fig.* 85).

Ce sel est placé en fragments dans le flacon; on ajoute de l'eau jusqu'à moitié du vase, et on verse peu à peu l'acide. Avec

la craie, qui est poreuse, on peut faire usage soit d'acide chlorhydrique, soit d'acide sulfurique; mais avec le marbre, qui est compacte, il faut se servir du premier de ces acides, car l'acide

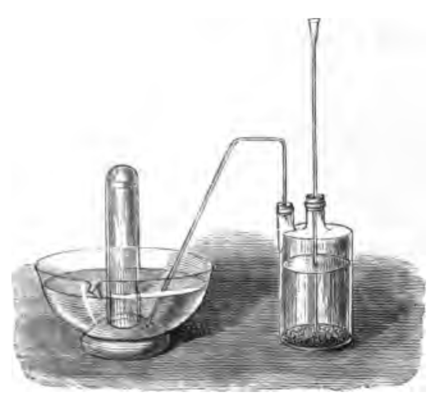


Fig. 85.

sulfurique donnerait du sulfate de chaux, qui, étant insoluble, recouvrirait le marbre d'une couche solide qui arrêterait l'action ultérieure :

$$CaOCO^2 + HCl = CaCl + HO + CO^2,$$
$$CaOCO^2 + SO^3HO = CaOSO^3 + HO + CO^2.$$

L'acide et le carbonate peuvent varier; ainsi l'eau de Seltz se prépare sur nos tables avec le bicarbonate de soude et l'acide tartrique, mais la méthode reste toujours la même.

Le gaz carbonique est incolore, doué d'une saveur aigrelette. Sa densité est considérable. Prenez une éprouvette remplie d'acide carbonique, et inclinez lentement son ouverture de façon que le gaz se déverse sur une bougie : celle-ci s'éteint aussitôt.

Préparez de l'acide carbonique dans un grand vase, recouvrez ce vase d'une lame de verre, puis faites des bulles de savon au-dessus. Au moment où la bulle descend enlevez la lame de verre, et vous verrez la bulle s'arrêter aux confins de l'acide carbonique, rebondir, et ne descendre au fond du vase que lorsque l'acide carbonique se sera diffusé dans l'air.

L'expérience, si connue, de la grotte du chien près de Pouzzoles démontre aussi cette grande densité.

L'acide carbonique est liquéfiable

à 0°	sous une pression de		38	atmosphères,
à 15°	—	—	50	—
à 30°	—	—	73	—

La liquéfaction et la solidification de ce gaz constituent aujourd'hui une expérience facile à réaliser dans un appareil imaginé par Thilorier.

L'acide carbonique solide forme des flocons qui ont l'apparence de la neige. Placés sur la peau, ils ne la touchent pour ainsi dire pas; mais si on les mouille avec de l'éther, ils disparaissent aussitôt en produisant un froid intense qui cause la sensation d'une brûlure : la température descend à — 90°, et elle peut s'abaisser au-dessous de 100° si l'on place ces flocons dans le vide.

Cet acide permet de solidifier le mercure en grandes masses.

MM. Loir et Drion ont obtenu l'acide carbonique liquide en dirigeant ce gaz sec dans un tube entouré d'acide carbonique solide et d'éther; c'est un liquide incolore très mobile, extrêmement dilatable, qui se change à — 65° en acide solide.

L'eau dissout sensiblement son volume d'acide carbonique, et comme la quantité d'un gaz dissoute croît proportionnellement à la pression, il en résulte que sous une pression de 2 atmosphères l'eau dissoudra deux fois son volume de gaz carbonique, parce qu'il y aura deux fois plus d'acide carbonique sous cette pression qu'il ne s'en trouvait dans le même volume de gaz sous la pression d'un atmosphère. On comprend alors le dégagement d'acide carbonique si abondant qui a lieu lorsqu'on verse dans un verre de l'eau de Seltz, puisqu'elle a été renfermée dans le siphon sous une pression de 6 à 8 atmosphères.

L'eau gazeuse possède la saveur aigrelette de l'acide carbonique. Elle colore le tournesol en rouge vineux lorsque le gaz est dissous à la pression ordinaire, en rouge pelure d'oignon sous une pression plus forte; mais le papier reprend sa teinte bleue quand on élève légèrement la température, ou quand on abandonne le papier quelque temps à l'air, par suite de la volatilité de l'acide carbonique.

Cette solution dissout la silice hydratée, le phosphate de chaux, le carbonate de chaux, et nous avons vu le rôle immense que joue dans la nature cette faculté dissolvante.

107. **Propriétés chimiques.** — L'acide carbonique se dissocie vers 1300° en oxyde de carbone et en oxygène.

Les étincelles électriques décomposent aussi ce gaz d'une façon partielle.

L'acide carbonique éteint les corps en combustion, comme l'azote; lorsqu'on l'agite avec de l'eau de chaux il produit un précipité blanc de carbonate de chaux. La potasse, la soude l'absorbent avec énergie sans que la liqueur se trouble. Ce n'est pas un gaz délétère, mais il est impropre à la respiration (108).

De l'acide carbonique dirigé dans un tube de porcelaine chauffé, où arrive d'autre part de l'hydrogène, fournit de l'oxyde de carbone et de l'eau :

$$CO^2 + H = CO + HO.$$

Ce gaz est également ramené à l'état d'oxyde de carbone quand on le fait passer dans un tube, porté au rouge, rempli de charbon,

$$\underbrace{CO^2}_{2\ \text{vol.}} + C = \underbrace{2\ CO}_{4\ \text{vol.}};$$

On voit que le volume d'oxyde de carbone obtenu est le double de celui de l'acide carbonique qui a passé sur le charbon.

Le phosphore ramène les carbonates alcalins à l'état de carbone.

Son acidité est faible, et ses sels sont détruits par la plupart des acides, parce qu'il est plus volatil que ces acides. C'est un acide bibasique. Les deux classes de carbonates ont pour formules :

$MOCO^2$ dits carbonates neutres,
$MOHO2CO^2$ dits bicarbonates,

qu'il conviendrait d'écrire

$2MOC^2O^4$,
$MOHOC^2O^4$ (67 *bis*).

Composition. — Lavoisier, en brûlant du charbon dans un grand ballon contenant un volume connu d'oxygène, reconnut que ce gaz se change *sans variation sensible* de volume en acide carbonique. Il se produit en effet une légère contraction, qui tient à ce que le gaz carbonique, étant facile à liquéfier, ne suit pas exactement dans ces conditions la loi de Mariotte (*fig.* 86). Si, faisant abstraction de cette cause d'erreur, on retranche de la densité de cet acide celle de l'oxygène, on a le poids de carbone combiné à ce dernier gaz :

poids d'un volume d'acide carbonique.		1,529
—	— d'oxygène.........	1,105
		0,424

MM. Dumas et Stas ont donné la composition exacte de l'acide carbonique en dirigeant de l'oxygène pur dans un tube de porcelaine contenant un poids connu de charbon, aussi pur que possible, placé dans une nacelle de platine.

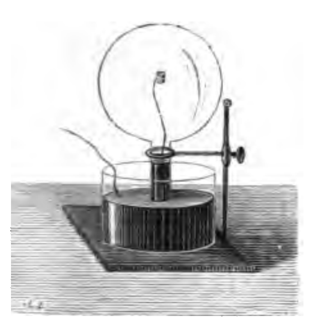


Fig. 86.

Ils opéraient sur de très petites quantités de charbon, et ils faisaient suivre ce tube d'un tube en verre chauffé, renfermant de l'oxyde de cuivre, dans la crainte qu'une certaine quantité du charbon ait été oxydée incomplètement et transformée en oxyde de carbone. Ils recueillaient l'acide carbonique dans des tubes pesés contenant de la potasse : de l'augmentation de poids de ces tubes ils concluaient la quantité d'acide carbonique. Dans le cas où le charbon n'était pas tout à fait débarrassé de matières minérales, celles-ci restaient dans la nacelle et on défalquait leur poids.

Il est résulté des nombreuses synthèses faites, par cette méthode pondérale, sur le diamant et sur les autres variétés de charbon que

6 de carbone sont unis à
16 d'oxygène, et forment

22 d'acide carbonique.

On considère souvent ce poids 22 comme l'équivalent de cet acide, parce que c'est la quantité qui s'unit à 47 de potasse et à l'équivalent des autres bases pour former les carbonates les plus répandus dans la nature et appelés neutres. Mais ce que nous avons dit au sujet de l'acide sulfureux (67 *bis*) s'applique à l'acide carbonique, parce qu'il est bibasique, et il conviendrait de doubler sa formule et son équivalent : on aurait alors,

$$C^2O^4 = 44.$$

L'acide carbonique est fort employé pour la préparation des eaux gazeuses, dont il constitue le principe acidule.

108. **Action de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone sur l'économie animale.** — Quoique l'acide carbonique se forme sans cesse dans la respiration, ce n'est pas un gaz sans danger.

On a remarqué depuis longtemps que le gaz carbonique et sa dissolution ont une action excitante très énergique : aussi a-t-on créé dans certains établissements thermaux des douches et des bains de cet acide, et l'administre-t-on en vue de stimuler l'économie et de produire une réaction générale. La peau se colore et s'échauffe, la transpiration s'accroît, et si l'action était trop prolongée il en résulterait de la surexcitation, une céphalalgie plus ou moins vive, suivie d'accidents graves et même de la mort.

M. F. Leblanc a constaté que des chiens éprouvaient un malaise non douteux dans de l'air ne contenant que 5 pour 100 d'acide carbonique, et M. Claude Bernard a vu des oiseaux succomber dans des atmosphères artificielles contenant autant et plus même d'oxygène que l'air ordinaire, où l'azote avait été partiellement ou totalement remplacé par de l'acide carbonique. L'explication donnée par M. Bernard est très rationnelle.

Le sang veineux perd dans le poumon une certaine quantité d'acide carbonique et devient sang artériel par la fixation de l'oxygène. Or, si l'air est trop chargé d'acide carbonique, cet échange ne s'opère que d'une manière insuffisante, et l'asphyxie en est la suite inévitable. Le gaz carbonique s'opposerait en un mot à l'absorption de l'oxygène par le sang ou du moins l'entraverait. Faisons arriver dans le fond d'une cloche, remplie d'air et contenant un oiseau, 10 à 15 centimètres cubes d'eau de Seltz au bout de quelques instants l'animal succombera.

L'acide carbonique à petite dose produit l'anesthésie, et on l'a fait servir quelquefois à cet usage, mais il faut prendre de grandes précautions et le délayer dans beaucoup d'air.

Ce gaz se dégage spontanément de la bouche des volcans, et de beaucoup de fissures naturelles. En vertu de sa grande densité il s'accumule à la partie inférieure de certaines localités, dans les caves par exemple. On se préservera de tout danger en se faisant précéder par une bougie dans les endroits où ce gaz se produit. Si elle ne s'éteint pas on ne court aucun risque, si elle s'éteint il faut rebrousser chemin. Pour débarrasser la localité de ce gaz méphitique il faudra établir un courant d'air, et absorber le gaz acide par une base telle que la chaux éteinte ou l'ammoniaque.

L'oxyde de carbone est beaucoup plus dangereux que l'acide carbonique : 1 centième de ce gaz produit en quelques minutes la mort d'un oiseau, et 4 ou 5 centièmes le tuent instantanément (M. F. Leblanc).

D'après M. C. Bernard, l'oxyde de carbone déplace l'oxygène des globules du sang et il ne peut plus être déplacé par ce gaz, de sorte que les globules ne fixant plus l'oxygène, l'asphyxie est inévitable. Néanmoins l'emploi de l'oxygène dans les cas d'empoisonnement par la vapeur de charbon produit, paraît-il, de bons effets. Cela tient sans doute à ce que les globules restés intacts fixent dans ce cas la plus grande quantité possible d'oxygène. M. Gréhant a constaté en effet que le sang qui vient des poumons ne contient pas toute la quantité d'oxygène qu'il pourrait absorber. Le rapport est environ de 16 à 26.

Le gaz oxyde de carbone colore le sang en rouge à la façon de l'oxygène, mais cette action, qui disparaît avec ce dernier gaz, persiste avec le premier.

Air confiné. — Nous emprunterons les résultats suivants à un remarquable travail de M. F. Leblanc.

Rappelons que l'homme adulte brûle, en respirant, soit en carbone, soit en hydrogène, l'équivalent de 10 grammes de carbone par heure; or cette combustion absorbe l'oxygène contenu dans 90 litres d'air environ. La quantité d'eau qui s'échappe du corps de l'homme en vingt-quatre heures atteint 800 à 1000 grammes, et cette quantité de vapeur d'eau est capable de saturer 80 mètres cubes d'air sec à la température de 10° (M. Dumas). En conséquence, la respiration d'un certain nombre d'hommes dans un espace clos doit amener rapidement la saturation de l'air, et à ce moment l'évaporation pulmonaire et cutanée sera singulièrement diminuée. En outre, la transpiration donne naissance à des miasmes qui communiquent à l'air une odeur repoussante et une insalubrité bien constatée. De plus, l'oxygène diminue dans cet espace, et l'acide carbonique s'y développe, de sorte que la transformation du sang veineux en sang artériel y devient difficile.

Ces fâcheux effets s'aggravent avec une extrême rapidité si des appareils d'éclairage et de chauffage brûlent dans cet air confiné; car 1 kilogramme de bougie répand dans une capacité de 50 mètres cubes environ 4 pour 100 d'acide carbonique, et 1 bec de gaz, brûlant 158 litres à l'heure, absorbe 234 litres d'oxygène et dégage 128 litres d'acide carbonique et 170 grammes de vapeur d'eau.

Les accidents deviennent encore plus prompts et plus graves si du charbon est allumé dans cet espace, car, outre l'acide carbonique, il se forme d'autres produits plus délétères, comme le montre l'expérience suivante. M. Leblanc enferma un chien dans une salle où était un fourneau rempli de braise. L'animal fut asphyxié, et une bougie placée dans la pièce s'éteignit 10 minutes après. L'analyse montra que ce gaz contenait :

Oxygène	19,19
Acide carbonique	4,61
Oxyde de carbone	0,54
Protocarbure d'hydrogène	0,04
Azote	75,62
	100,00

L'oxyde de carbone joue un rôle important dans ces asphyxies, car le sang est coloré en rouge. Les fourneaux placés au milieu des pièces ou munis de cheminées dont le tirage est insuffisant, les poêles sans tuyaux, sont des causes continuelles de malaises et d'asphyxies, et doivent être prohibés.

Le docteur Carret a constaté dans ces années dernières, à l'occasion d'une épidémie survenue au lycée de Chambéry, que la maladie s'était développée dans les parties de cet établissement chauffées au moyen de poêles en fonte, tandis qu'elle avait respecté les bâtiments chauffés par des poêles en faïence.

MM. H. Deville et Troost ont, pour expliquer les effets nuisibles de ce mode de chauffage, entouré un poêle en fonte d'un cylindre clos, et ils ont analysé le gaz de cette enceinte. Ils ont reconnu que les gaz de la combustion traversent les parois de fonte portées au rouge, et que l'air qui a baigné ces surfaces peut devenir nuisible à la santé ; en effet 1,000 litres d'air puisé dans l'enveloppe du poêle contiennent :

de $0^{lit},230$ à $1^{lit},072$ d'hydrogène,
et de $0^{lit},141$ à $1^{lit},320$ d'oxyde de carbone.

Cet oxyde de carbone se diffuse dans les pièces où sont de pareils poêles, et comme l'effet se produit d'une manière continue, la dose de ce gaz s'accroît, et il est sans nul doute en grande partie cause d'un malaise que l'on ressent dans les salles chauffées par des poêles en fonte.

D'autre part, M. Graham a montré que le fer absorbe à la température rouge plus de 4 fois son volume d'oxyde de carbone lorsque ce métal est soumis à l'action de ce gaz.

Lorsque l'on se propose d'analyser de l'air confiné, on fait arriver dans cet air l'extrémité d'un tube dont l'autre extrémité est mise en communication :

1° Avec un tube en U taré contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. L'humidité est retenue dans ce tube.

2° Avec un tube de Liebig contenant une solution de potasse suivi d'un tube en U à pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. Ces deux tubes sont tarés ensemble; ils retiennent l'acide carbonique.

3° A la suite est un tube horizontal en verre peu fusible, chauffé au rouge, contenant de l'oxyde de cuivre. Le charbon de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène carboné se change en acide carbonique, et l'hydrogène se transforme en eau. On condense l'eau et l'acide carbonique formés dans des tubes semblables à ceux dont nous venons de parler (1° et 2°), et on déduit du poids de ces corps les quantités d'oxyde de carbone et de carbure d'hydrogène qu'ils représentent.

Pour faire passer l'air à analyser dans tous ces tubes, on se sert d'un aspirateur.

Si l'on ne peut pas disposer de cet appareil auprès de la localité dont on se propose d'analyser l'air, on recueille cet air dans des ballons vides bien secs, et on les transporte dans le laboratoire.

SULFURE DE CARBONE.

SYNONYME : acide sulfocarbonique.

$CS^2 = 38$. Cet équivalent représente 2 volumes.
Densité rapportée à l'air, 2,640.
Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 76.
Formule moléculaire, $ЄS^2$.
Liquide incolore, insoluble dans l'eau, très volatil et très inflammable. Densité à 0°, 1,293. Il bout à + 45°.
Corps analogue à l'acide carbonique.

109. **Préparation. Propriétés.** — On place de la braise dans un tube en porcelaine ou dans un cylindre en fonte, on la chauffe au rouge, on dirige sur elle de la vapeur de soufre, et on recueille les vapeurs dans un récipient contenant de l'eau. On introduit le soufre de temps à autre dans le tube et on le bouche aussitôt après (*fig.* 87).

On sépare le liquide inférieur qui constitue le sulfure de carbone. Si on le redistille simplement, il a une odeur très fétide

dûe à des corps étrangers; mais si on ajoute dans le vase distillatoire, de la litharge, du sublimé corrosif, de la chaux, il exhale une odeur douce..

Ce corps est un liquide très mobile, incolore, très réfringent.

Il s'évapore avec une rapidité telle qu'il produit un abaissement de température considérable, qui peut atteindre 58° audessous de 0°, lorsqu'on le place dans le vide.

Il est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il dissout le soufre, le phosphore blanc, l'iode, le caoutchouc, les corps gras.

D'après M. Berthelot, le sulfure de carbone se forme avec absorption de chaleur à partir de ses éléments, et sa décomposition par la chaleur commence aux températures mêmes auxquelles il prend naissance.

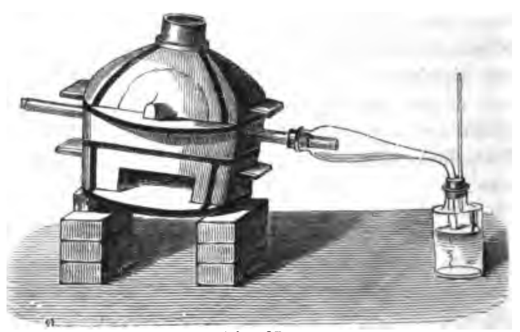


Fig. 87.

Il brûle en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, et il forme avec l'air, l'oxygène, le bioxyde d'azote des mélanges explosibles très dangereux. Ces combustions s'accompagnent d'une belle flamme bleue.

Sa vapeur sulfure au rouge la plupart des métaux, et des oxydes, en dégageant de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, à moins que le métal ou l'oxyde ne fournisse un carbonate indécomposable, auquel cas ce carbonate reste mélangé au sulfure, c'est ce qui arrive avec les métaux alcalins. Cette vapeur sulfure au rouge l'acide borique, l'acide silicique et l'alumine.

Ce corps est dans la série du soufre ce que l'acide carbonique est dans la série de l'oxygène. Il donne des sels semblables aux

carbonates, et il fournit avec lui des sels mixtes dont il conviendrait de doubler les formules (107), et qui sont $MSCS^2$, — $MOCS^2$, — $MSCO^2$.

Oxysulfure de carbone. — Quand on dirige un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur de soufre dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, on obtient outre de l'oxide de carbone, un gaz dont la formule est $C^2O^2S^2$.

On l'obtient plus pur en traitant du sulfocyanure de potassium par un mélange refroidi de 4 vol. d'eau et de 5 vol. d'acide sulfurique.

Sa solution dans les alcalis dégage au contact des acides un mélange de gaz carbonique et sulfhydrique. Il se distingue de ce dernier en ce qu'il ne précipite les solutions d'argent et de cadmium que lorsqu'elles ne sont pas acides.

Emplois. — Il sert à débarrasser le phosphore rouge du phosphore blanc qu'il renferme encore, à dissoudre le soufre et le caoutchouc. On l'a proposé pour enlever la matière grasse qui est dans les graines oléagineuses et sur la toison des moutons.

Action toxique. — Les ouvriers qui fabriquent le sulfure de carbone, ceux qui vulcanisent le caoutchouc en le traitant par le sulfure de carbone sont sujets à des accidents dus à la présence des vapeurs du sulfure de carbone (M. Delpech).

L'action toxique est quelquefois aiguë, mais le plus souvent elle est lente ou chronique. On remarque dans l'intoxication deux périodes : l'une est une période d'excitation, l'autre est une période de collapsus.

Les ouvriers éprouvent d'abord des vertiges, des éblouissements, l'altération du goût, une céphalalgie intense. La douleur ne se limite pas à la tête; les articulations sont attaquées, des crampes violentes se déclarent, ainsi qu'une douleur dans les membres que la pression rend insoutenable. L'excitation devient bientôt générale, le malade pleure, rit, parle sans raison, et plusieurs ont été atteints d'un délire violent et d'aliénation mentale. L'appétit est exagéré.

A cette période succède une phase d'abattement profond. Le malade est découragé, triste, somnolent, et il finit par perdre la mémoire. La sensibilité s'atténue, disparaît même; une sorte d'anesthésie locale ou générale se déclare. Les membres inférieurs sont le plus atteints, ce qui est dû à la densité de la vapeur de sulfure de carbone. La céphalalgie, le trouble de la vue augmentent ainsi que les douleurs lancinantes. Une fai-

blesse générale dans les membres, qui va quelquefois jusqu'à la paralysie, se déclare; les fonctions se font mal, l'appétit disparaît, et le malade éprouve une oppression continuelle.

Il y a donc de grands rapports entre cette intoxication, l'alcoolisme et l'emploi des anesthésiques. Le sulfure de carbone peut déterminer une ivresse aiguë, comme l'alcool, et ensuite une dépression telle que la mort en soit la conséquence.

Il est nécessaire de ventiler fortement les ateliers où l'on emploie le sulfure de carbone, et l'ouvrier doit cesser son travail dès que les accidents apparaissent.

CYANOGÈNE.

SYNONYME : azoture de carbone.

Découvert par Gay-Lussac, en 1815.

C^2Az ou $Cy = 26$. Cet équivalent correspond à 2 vol.
Densité rapportée à l'air, 1,806.
Densité rapportée à l'hydrogène ou poids atomique, 26.
Formule moléculaire $(\text{C}Az)^2$ (36).
Gaz incolore, liquéfiable, brûlant avec une flamme pourpre à l'intérieur, verte à l'extérieur.

Rôle chimique. — Corps composé ayant toutes les allures d'un corps simple métalloïde, comme le chlore.

110. **Préparation.** — Le carbone ne s'unit pas directement à l'azote, mais la combinaison de ces deux corps s'opère lorsqu'on calcine des matières azotées avec un carbonate d'alcali ou de baryte; lorsqu'on fait passer de l'air privé d'oxygène (*azote*) sur du charbon imprégné de carbonate alcalin, ou encore lorsqu'on ait passer de l'ammoniaque sur du charbon incandescent.

Lorsqu'il s'est agi de l'ammoniaque, nous avons supposé l'existence d'un corps composé, nommé l'ammonium, qui aurait les caractères des métaux. Or le corps qui nous occupe nous offre l'exemple d'un corps composé isolé, qui a toutes les allures des métalloïdes. Cette analogie avec les corps réputés simples est tellement frappante qu'au lieu de le représenter par le nom *d'azoture de carbone*, que lui assigne sa composition, on lui donne un nom simple, celui de *cyanogène*.

Pour le préparer, on dessèche parfaitement le composé qu'il

forme avec le mercure, le cyanure de mercure, et on le calcine légèrement dans un tube en verre (*fig.* 88) :

$$HgC^2Az = Hg + C^2Az.$$

Le cyanogène se dégage : on le recueille sur la cuve à mercure. Le mercure reste dans les parties froides de l'appareil. On trouve aussi dans le fond du tube un résidu noir abondant, ayant la composition du cyanogène, qui paraît en être un produit de condensation $(C^2 Az)^n$: on le désigne sous le nom de *paracyanogène*.

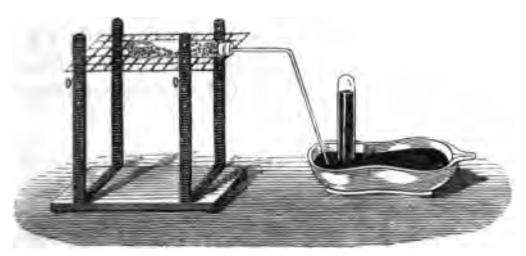


Fig. 88.

Le cyanogène s'obtient dans la décomposition de l'oxamide et de diverses autres matières organiques, et si nous l'étudions avec les métalloïdes, c'est qu'il intervient dans l'histoire des métaux et que nous devons le connaître avant d'entreprendre leur étude.

C'est un gaz incolore, d'une odeur vive, dont la densité est 1,80. Il se liquéfie sous une pression de 4 atmosphères.

L'eau en dissout 4 fois, et l'alcool 23 fois son volume. Ces solutions s'altèrent à la lumière; il se forme une matière brune qui se rattache au paracyanogène, et divers composés, l'acide carbonique, l'acide formique, l'acide cyanhydrique, l'acide oxalique, l'ammoniaque, l'urée.

Il ne se détruit pas dans un tube rouge, mais il se décompose en passant sur du fer incandescent, ou sous l'influence des étincelles électriques.

Il brûle avec une flamme pourpre à l'intérieur, verte à l'extérieur, en produisant de l'azote et de l'acide carbonique : on se sert de cette propriété pour l'analyser dans l'eudiomètre. Il ne se combine pas directement aux métalloïdes, mais on a obtenu par voie indirecte des chlorures, des bromures et des iodures

de cyanogène. Il forme avec les métaux des cyanures qui offrent de grandes analogies avec les chlorures : ainsi le cyanure d'argent est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude, et l'acide cyanhydrique est formé, comme l'acide chlorhydrique, par des volumes égaux des deux corps unis sans condensation.

Le chlore et le cyanogène sont attaqués d'une manière semblable par les solutions alcalines :

$$2Cl + 2KO = KOClO + KCl,$$
$$2Cy + 2KO = KOCyO + KCy.$$

Si l'on place dans un flacon sec un mélange de 1 p. de cyanure de mercure et de 2 p. d'iode, il se forme à froid de longues aiguilles blanches d'iodure, CyI, et il reste au fond du vase de l'iodure rouge de mercure.

ACIDE CYANHYDRIQUE.

SYNONYME : acide prussique.

Découvert par Scheele, en 1782.

C^2AzH ou $CyH = 27$. Cet équiv. représente 4 vol.
Densité rapportée à l'air, 0,965.
Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 27.
Formule moléculaire, HƟAz.
Liquide très vénéneux, bouillant à 26°,5.
Acide faible. Composition analogue à celle de l'acide chlorhydrique.

111. **État naturel, préparation.** — Cet acide existe dans les eaux distillées obtenues avec les feuilles de laurier cerise, les amandes de pêche, d'abricot, de cerise; aussi a-t-il servi depuis les temps les plus reculés à commettre des empoisonnements. Il prend naissance lorsqu'on fait passer de l'ammoniaque sur du charbon porté au rouge. Il s'en forme lorsque du gaz de l'éclairage est abandonné pendant un certain temps avec une solution d'ammoniaque, ou encore lorsqu'on traite des matières asses et des substances animales par l'acide azotique.

On le prépare toujours dans les pharmacies en décomposant un cyanure par un acide.

Acide dissous. — On verse dans une cornue 12 p. d'eau et 9 p. d'acide sulfurique concentré; quand le mélange est froid on y ajoute 18 p. de prussiate jaune de potasse. On place la cornue sur un bain de sable, on y adapte une allonge et un récipient au moyen de bouchons fermant parfaitement; on

laisse les matières en contact à froid pendant dix à douze heures, on distille en entourant le récipient d'eau glacée, et on recueille la majeure partie du liquide.

Acide pur. — Pour préparer l'acide pur on distille :

Cyanure de mercure sec.........	100
Acide chlorhydrique à 1,17.......	90
Chlorhydrate d'ammoniaque.....	45.

On réduit les sels en poudre, on les introduit dans une cornue tubulée (*fig.* 89), et on adapte au col de la cornue un tube

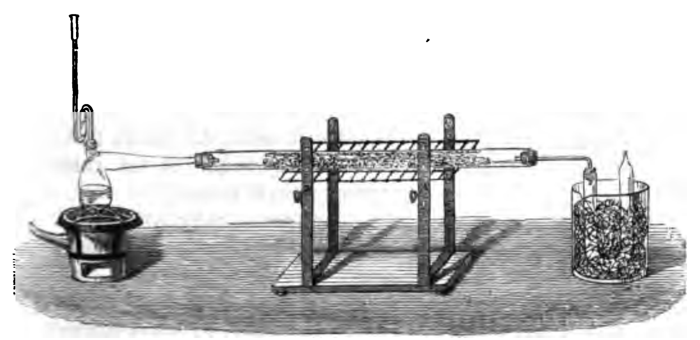


Fig. 89.

de $0^m,50$ environ de longueur sur $0^m,015$ de diamètre, que l'on dispose horizontalement sur un support. Le premier tiers de ce tube est rempli de marbre concassé, et les deux autres tiers de chlorure de calcium fondu. A ce tube on en joint un deuxième, de petit diamètre, courbé à angle droit, plongeant dans un tube en U, ou dans un matras à long col, entouré de glace et de sel pilé. Les bouchons doivent fermer hermétiquement :

$$HgCy + HCl = HgCl + HCy.$$

On verse l'acide chlorhydrique par la tubulure de la cornue, et l'on bouche, puis on chauffe lentement. Il se dégage de l'acide cyanhydrique, qui entraîne mécaniquement de l'acide chlorhydrique. Ce mélange se condense sur le marbre et y abandonne l'acide chlorhydrique. On promène alors à distance un charbon allumé le long du tube horizontal afin de chasser l'acide cyanhydrique dans le récipient, et l'on arrête lorsqu'on ne

voit plus de liquide se condenser à la partie postérieure du tube horizontal.

Acide médicinal. — On verse ce liquide dans un flacon noir bouché à l'émeri et taré; on le bouche, on le pèse, puis on ajoute aussitôt un poids d'eau égal à neuf fois le poids de l'acide. On a ainsi l'acide cyanhydrique au dixième, qui est l'acide cyanhydrique médicinal.

Propriétés. — L'acide cyanhydrique pur est incolore, très-mobile, d'une densité de 0,697 à + 18°. Il se solidifie à — 15° et il bout à + 26°,5.

La lumière l'altère et le transforme en une matière solide, brune, toutes les fois qu'il ne renferme pas une trace d'acide qui sature un peu d'ammoniaque, qu'il contient toujours. Ses solutions brunissent à la lumière.

L'acide cyanhydrique prend feu au rouge en présence de l'air en donnant de l'azote, de l'acide carbonique et de l'eau; il brûle avec une flamme blanche, teintée de violet. Le chlore l'attaque au soleil et produit de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cyanogène. Il en est de même pour le brôme.

Il réagit sur les métaux comme l'acide chlorhydrique : il se forme du cyanure et un volume d'hydrogène égal à la moitié du volume du gaz cyanhydrique.

Les acides énergiques transforment à froid l'acide cyanhydrique en ammoniaque et en acide formique par la fixation de l'eau :

$$4\,HO + C^2AzH = AzH^4O^2CHO^3.$$

Les bases opèrent plus facilement encore cette transformation. A une température voisine de 180° il se passe une réaction inverse : le formiate d'ammoniaque se change en acide cyanhydrique et eau (Pelouze).

L'acide cyanhydrique se comporte comme une ammoniaque composée vis-à-vis des hydracides anhydres. Il se produit une élévation de température et on obtient les composés,

$$Az\left\{\begin{matrix}C^2\\ H\ HCl\end{matrix}\right. \qquad Az\left\{\begin{matrix}C^2\\ H\ HBr\end{matrix}\right.$$

qui ressemblent aux sels ammoniacaux correspondants; ainsi les bases en déplacent l'acide cyanhydrique comme elles chassent l'ammoniaque de ses sels. Son nom rationnel serait *formonitrile.*

112. **Cyanures.** — Le cyanogène se combine avec les métaux pour former des composés, très semblables aux chlorures, qu'on appelle les cyanures.

Nous distinguerons :

1° Les cyanures simples, formés par le cyanogène et un métal, comme le cyanure de potassium KCy, et le cyanure de mercure HgCy. Ces corps sont très vénéneux.

Les cyanures alcalins sont solubles; mêlés avec un excès de base ils résistent à la chaleur rouge. Les acides les plus faibles les décomposent; c'est pourquoi ils exhalent à l'air l'odeur de l'acide cyanhydrique. Les cyanures formés par les métaux proprement dits sont pour la plupart insolubles. Chauffés ils donnent de l'azote, du charbon, et du métal qui est quelquefois carburé, ou du cyanogène comme le cyanure de mercure.

2° Les cyanures doubles proprement dits, qui sont des composés résultant de l'union de deux cyanures simples, et dans lesquels on retrouve les propriétés du cyanogène et des deux métaux. Ils sont vénéneux.

3° Avec certains métaux, comme le fer, le platine, etc., on obtient des cyanures doubles, dans lesquels les propriétés du cyanogène et celles du fer et du platine sont masquées; ils ne sont pas vénéneux, ce ne sont donc pas des cyanures proprement dits. Nous étudierons en détail ces composés lorsque nous traiterons des composés du fer.

113. **Caractères distinctifs.** — On reconnaît l'acide cyanhydrique et les cyanures aux caractères suivants :

1° Si la solution est acide on la sature par un alcali, et on y ajoute quelques gouttes d'un mélange de sel de protoxyde et de sesquioxyde de fer : il se forme un précipité vert ocreux, qui est un mélange de bleu de Prusse et de peroxyde de fer. On porte à l'ébullition, puis on verse dans ce mélange de l'acide chlorhydrique, qui dissout ce dernier seulement, et alors le bleu de Prusse apparaît avec sa teinte caractéristique.

2° On verse dans la liqueur une solution de nitrate d'argent. Il se forme un précipité blanc caillebotté, insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque, dans l'hyposulfite de soude et dans les cyanures alcalins. On peut recueillir ce précipité de cyanure d'argent, le laver, le sécher et le placer dans un petit tube avec un cristal d'iode. On recouvre ces matières d'un tampon d'amiante et d'une petite quantité de carbonate de soude sec, destiné à absorber l'excès d'iode. En chauffant légèrement, il se forme de l'iodure de cyanogène, qui se condense en ai-

guilles blanches et brillantes dans les parties froides du tube.

3° On traite le cyanure d'argent, de potassium, ou l'acide cyanhydrique saturé, par le sulfhydrate d'ammoniaque, on évapore à sec, on reprend par l'eau et on y ajoute un sel de peroxyde de fer : il se forme une coloration rouge de sang. On peut, au lieu d'évaporer à sec, porter à l'ébullition, sursaturer par l'acide chlorhydrique, filtrer et ajouter le sel de fer.

4° Si l'on ajoute à une solution extrêmement diluée d'acide cyanhydrique une goutte ou deux de sulfate de cuivre en dissolution étendue, puis qu'on y plonge du papier imprégné de teinture de gaïac, celui-ci bleuit aussitôt.

On peut plonger le papier au gaïac dans une solution étendue de sel de cuivre, puis dans la liqueur prussique.

114. Emplois médicaux. Titrage de l'acide cyanhydrique. —L'eau distillée de laurier cerise, celle d'amandes amères, la solution d'acide cyanhydrique sont employées en médecine comme antispasmodiques. Comme ces liquides constituent un violent poison, ils doivent avoir un titre parfaitement déterminé, et comme leur altérabilité est très prompte, il est indispensable de les analyser fréquemment, afin de connaître leur richesse en acide prussique, et par suite leur action médicale.

L'acide médicinal est formé de 1 partie d'acide pur et de 9 p. d'eau en poids. On doit conserver cette liqueur dans des flacons en verre noir; malgré cette précaution il s'altère assez rapidement.

Trois procédés principaux peuvent servir à doser l'acide cyanhydrique.

1° *Procédé de M. Liebig.* — On dissout 3gr,13 d'azotate d'argent fondu dans 96gr,87 d'eau distillée.

D'autre part, on dissout 1 à 2 décigrammes de potasse dans quelques grammes d'eau, on verse dans ce liquide quelques gouttes d'eau salée, et on y ajoute un poids connu, 10 centigrammes par exemple, de l'acide à essayer. On a ainsi une dissolution de cyanure et de chlorure alcalins.

On verse alors dans ce liquide la solution titrée de nitrate d'argent placée dans une burette graduée : il se forme du cyanure d'argent insoluble, qui se dissout ensuite pour donner un cyanure soluble d'argent et de potassium, AgCyKCy. On continue à ajouter de l'argent jusqu'à ce qu'une goutte produise de nouveau un précipité, qui est du chlorure d'argent. Comme on sait par la simple lecture ce que l'on a versé d'argent, et comme, d'autre part, 2 équivalents de cyanogène ou d'acide

cyanhydrique correspondent à 1 équivalent d'argent employé, une proportion fait connaître la richesse du liquide en acide prussique. Il est indispensable de ne pas employer une quantité de potasse dépassant beaucoup la dose nécessaire pour saturer l'acide cyanhydrique, car le titre en est légèrement exagéré, et il l'est d'autant plus que la proportion d'alcali est plus considérable.

2° *Procédé de MM. Fordos et Gélis.* — Il a pour base l'action de l'iode sur le cyanure de potassium. Si l'on verse une solution alcoolique d'iode dans du cyanure de potassium dissous, elle se décolore tant que la dose d'iode n'atteint pas 2 équivalents pour 1 équivalent de cyanure :

$$KCy + I^2 = KI + CyI.$$

Ce procédé, fort exact pour les cyanures, laisse à désirer lorsqu'il s'agit des eaux distillées ou de l'acide prussique libre, ce qui tient probablement à l'instabilité de l'acide iodhydrique qui se forme; le dosage varie dans une même liqueur avec la quantité d'eau que l'on ajoute. On remédierait à cet inçonvénient en saturant l'acide, mais le procédé perd alors de sa simplicité.

Nous conseillerons d'employer le suivant.

Procédé de M. Buignet. — On choisit un petit ballon de verre à fond plat, que l'on place sur une feuille de papier blanc afin de rendre plus sensibles les changements de couleur : on y introduit 100$^{cc.}$ du liquide à essayer, et on y ajoute un grand excès d'ammoniaque, 10$^{c.c.}$ par exemple.

On prépare, d'un autre côté, une solution normale de sulfate de cuivre, en faisant dissoudre 23^{gr},09 de ce sel cristallisé et pur dans une quantité d'eau distillée suffisante pour faire un litre de dissolution. On en remplit une burette graduée dont chaque division correspond à un dixième de centimètre cube, et on la verse graduellement dans le liquide précédent tant qu'elle se décolore, ou du moins tant que le bleu céleste qui se forme au contact de l'ammoniaque disparaît par l'agitation. Dès qu'il ne disparaît plus, ce qui est le signe que tout l'acide cyanhydrique est transformé en sel soluble, on cesse de verser la liqueur normale, et on observe le nombre des divisions employées. Ce nombre est en rapport direct avec la quantité d'acide cyanhydrique qui existait dans l'eau distillée.

La composition de la liqueur normale est calculée de telle sorte que chaque division de la burette corresponde exactement à 1 milligramme d'acide cyanhydrique, d'où il résulte que s'il

a fallu 76 divisions pour l'apparition permanente du bleu céleste dans 100 centimètres cubes d'eau de laurier cerise, c'est que ces 100 centimètres cubes contenaient 76 milligrammes d'acide cyanhydrique libre.

La théorie de cette opération est la suivante. Lorsqu'on verse du sulfate de cuivre dans de l'acide cyanhydrique ou dans un cyanure en présence de l'ammoniaque, le cuivre est absorbé pour faire un cyanure double indécomposable par l'ammoniaque :

$$CuCyAzH^4Cy.$$

Le bleu céleste n'apparaît que lorsqu'on cesse d'avoir deux équivalents de cyanure alcalin pour un équivalent de sulfate de cuivre.

Si l'on veut que chaque division de la burette, c'est-à-dire que chaque dixième de centimètre cube de solution normale corresponde à $0^{gr},001$ d'acide cyanhydrique, il faut que chacune d'elles renferme une quantité de sulfate de cuivre représentée par

$$0^{gr},001 \times \frac{124,7}{54} = 0,002309,$$

car 1 équiv. de sulfate de cuivre = 124,7, $CuOSO^3 + 5HO$
2 — d'acide cyanhydrique = 54,0,
ce qui fait $23^{gr},09$ par litre.

L'opération n'exige que quelques minutes, et les titres sont très concordants.

La présence de l'huile essentielle dans les eaux de laurier cerise et d'amandes amères ne gêne en rien la marche du procédé et ne lui enlève pas son exactitude. L'huile absorbe de l'ammoniaque, et la liqueur devient laiteuse par la formation d'une matière nommée l'hydrobenzamide; mais cette action est indépendante de celle que l'acide cyanhydrique éprouve.

115. **Action toxique**. — Quelques gouttes d'acide cyanhydrique pur déposées sur la langue ou sur la membrane de l'œil d'un lapin ou d'un chien le foudroient en quelques secondes. Les empoisonnements dans cette circonstance sont rares, mais l'eau d'amandes amères, les feuilles de laurier cerise, les cyanures alcalins, qui sont très employés maintenant en photographie et dans l'électro-métallurgie, ont causé beaucoup d'empoisonnements.

Quand on fait respirer de l'acide pur à un animal, il tombe

sans mouvement. Il se relève peu après, dans des convulsions tétaniques, puis il retombe immobile et rigide, et enfin il se refroidit et meurt en quelques secondes ou en quelques minutes.

Quand l'acide ou les cyanures ont été ingérés à faible dose, de violentes convulsions se déclarent, suivies d'une grande prostration. La respiration s'arrête à certains moments, dans d'autres elle est saccadée; le corps est froid et rigide, le pouls presque insensible; puis vient un coma profond, qui amène la mort, à moins qu'un traitement énergique n'ait lieu.

On ne connaît pas de contre-poison proprement dit de l'acide prussique; cependant la respiration ménagée du chlore paraît produire de bons effets. On a recommandé des inhalations d'ammoniaque; mais comme le cyanhydrate d'ammoniaque est un sel très vénéneux, son action ne peut pas être salutaire. On à préconisé l'emploi du sulfate de fer légèrement alcalisé pour transformer l'acide cyanhydrique en bleu de Prusse. La respiration artificielle avec de l'oxygène pur produit, dit-on, de bons résultats. Le mode de traitement le plus actif consiste en de nombreuses ablutions d'eau fraîche, ou mieux d'eau glacée sur la tête et le long de la colonne vertébrale. Il convient aussi d'administrer des révulsifs intestinaux et de pratiquer une saignée.

Le cadavre présente une rigidité très grande, qui se continue longtemps; le poumon est congestionné, le sang est épais, le cœur est distendu. Mais il est souvent fort difficile de tirer de ces symptômes des indices certains de l'empoisonnement par l'acide prussique, parce qu'ils se retrouvent à peu près les mêmes à la suite de certaines morts subites par épilepsie ou par apoplexie.

Recherche de l'acide cyanhydrique. — Si l'on doit opérer sur des matières organiques, il faut se hâter de les enfermer dans un vase, pour éviter la volatilisation de l'acide. On commence par s'assurer que ces matières ne contiennent pas de prussiate de potasse, sel non vénéneux, que l'on administre quelquefois en médicament. On reconnaîtra la présence de ce corps en ajoutant au liquide un sel de peroxyde de fer; il se produira du bleu de Prusse.

Lorsqu'on a constaté l'absence de ce sel, on place les matières dans une cornue avec de l'eau et un acide, comme l'acide phosphorique ou l'acide tartrique, et on adapte à la cornue un tube à gaz plongeant dans un flacon laveur, entouré d'eau froide, renfermant une solution de nitrate d'argent; les vapeurs

au sortir de ce flacon sont dirigées dans un tube à boules contenant aussi du sel d'argent.

On entretient le liquide de la cornue en ébullition légère sur un bain de sable. S'il y a de l'acide cyanhydrique, il se forme un précipité blanc de cyanure d'argent. On continue l'ébullition tant que l'on voit le précipité blanc de cyanure d'argent augmenter dans le flacon.

On réunit le précipité formé dans les deux vases, et on le lave, puis on s'assure que c'est bien du cyanure d'argent.

Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique froid, soluble dans l'acide bouillant. Chauffé dans un petit tube bouché, il dégage du cyanogène, qui allumé à l'ouverture du tube brûle avec la flamme pourpre caractéristique. On essayera de plus avec soin tous les caractères donnés plus haut, de peur de confondre ce cyanure avec le chlorure d'argent qui lui ressemble. On introduira une petite quantité de ce cyanure bien sec avec un poids d'iode un peu moindre que le sien dans un tube étroit de 20 à 25 centimètres de longueur, et on chauffera légèrement. Il se sublime de belles aiguilles blanches d'iodure de cyanogène, qu'on conserve très bien en scellant le tube à la lampe; 1 milligramme de cyanure peut être reconnu par ce moyen.

Schönbein a fait connaître un réactif très sensible pour la recherche de l'acide prussique dans le sang. Si l'on mélange 50^{gr} de sang de bœuf défibriné avec 450^{gr} d'eau et $0^{gr},005$ d'acide prussique, et qu'on ajoute à ce liquide une certaine quantité de bioxyde d'hydrogène, le mélange brunit très fortement. On peut même ajouter à ce liquide une quantité d'eau sept fois aussi grande, de façon qu'il ne contienne plus que $\frac{1}{800000}$ d'acide prussique, et ce mélange brunit encore par l'addition de l'eau oxygénée.

M. Buchner a constaté que ce procédé était d'une sensibilité beaucoup plus grande que tous les autres.

Il existe deux composés isomériques formés par le cyanogène et l'oxygène : l'acide cyanique C^2AzOHO liquide, l'acide cyanurique $3\ (C^2AzO\ HO)$ solide.

L'acide sulfocyanique, C^2AzSHS, correspond au premier.

Il y a deux chlorures isomériques correspondants aux deux acides oxygénés.

$CyCl$ gazeux,
$3(CyCl^3)$ solide.

BORE ET SILICIUM.

BO = 10,89.

Si = 28.

Bore amorphe, découvert par Gay-Lussac et Thenard, et par Davy.
Silicium amorphe, découvert par Berzelius.
Bore cristallisé, découvert par MM. H. Deville et Wohler.
Silicium cristallisé, découvert par M. H. Deville.

Ces deux corps existent, comme le carbone, à l'état amorphe et à l'état cristallin. Ils donnent naissance à des acides vitrifiables, l'acide borique et l'acide silicique.

116. **Bore.** — Le bore amorphe se prépare en réduisant l'acide borique par le potassium ou le sodium dans un creuset rouge en présence du sel marin, et en reprenant la masse par l'eau.

Le bore cristallisé s'obtient en chauffant violemment de l'acide borique avec de l'aluminium, dans un creuset de charbon. Le bore réduit se dissout dans l'aluminium, et reste disséminé dans sa masse. On le sépare de l'aluminium, du silicium du vase et de quelques impuretés en les dissolvant au moyen de solutions de soude, d'acide chlorhydrique, et d'acide fluorhydrique mélangé d'acide nitrique.

Le bore amorphe est une poudre verdâtre, infusible, qui brûle très facilement dans l'oxygène en donnant de l'acide borique. Il devient incandescent dans l'azote au rouge sombre en produisant des cristaux d'azoture de bore; c'est une des très rares propriétés positives de l'azote. La titane, corps que l'on doit placer à côté du bore dans une classification naturelle, prend également feu dans l'azote. Le bore brûle plus aisément dans les composés gazeux de l'oxygène et de l'azote et dans l'air, parce qu'il s'unit à leurs deux éléments.

Le bore amorphe réduit les oxydes comme le charbon. Il attaque aussi les sulfures et les chlorures.

Le bore cristallisé possède une couleur jaune ou rouge. Sa densité est 2,69. Sa transparence, sa réfringence et sa dureté sont comparables à celles du diamant. Il cristallise en cubes comme lui. Il renferme toujours 2 à 5 pour 100 de carbone. Ce diamant de bore est très difficilement combustible, et il se

gonfle avant de brûler comme le fait le diamant ordinaire. Il brûle dans le chlore : ce qui le distingue du diamant de charbon. Les alcalis caustiques et carbonatés l'attaquent au rouge vif. Aucun acide et aucun mélange acide n'a d'action sur lui.

Silicium. — Le silicium amorphe se prépare en fondant le fluosilicate de potasse avec le sodium.

Le silicium cristallisé s'obtient en jetant dans un creuset rouge 3 parties de fluosilicate de potasse, 1 partie de zinc, et 1 partie de sodium, et en chauffant au point où le zinc se volatilise. On trouve dans le creuset un culot de zinc contenant des cristaux de silicium que l'on isole en dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique. On connaît aussi le silicium en lamelles hexaédriques (*silicium graphitoïde*).

Le silicium amorphe est une poudre brune, fusible vers 1200 degrés. Il brûle facilement, et les solutions d'alcalis et d'acide fluorhydrique l'attaquent; fortement chauffé, il perd ces propriétés. Le silicium cristallise en octaèdres réguliers. Il est opaque, rougeâtre, métallique, moins dur que le carbone et le bore cristallisé. Sa densité est 2,49. Il brûle mal dans l'air, à moins qu'il ne soit mêlé à un carbonate alcalin. Le chlore l'attaque à chaud.

Tous les acides, sauf un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique, sont sans action sur le silicium cristallisé.

117. **Acide borique,** BoO^3. — Le sol des environs de Monte-Rotondo en Toscane est crevassé, et il s'échappe de ces crevasses de la vapeur d'eau entraînant divers corps, qui, arrivés à la surface, se dissolvent dans cette eau ou s'en dégagent. Parmi les premiers se trouve surtout de l'acide borique, et parmi les seconds de l'acide sulfhydrique.

Un Français M. de Larderel eût l'idée de régulariser cette condensation naturelle de l'acide borique en faisant rendre les gaz dans des bassins glaisés disposés en gradins de façon que l'eau, arrivée au bassin inférieur, renfermât une proportion sensible d'acide borique.

Cette eau est alors évaporée dans de grandes cuves en plomb chauffées par les gaz chauds sortant du sol : l'acide borique cristallise. On le dessèche par le même moyen.

Cet acide est impur. On le redissout dans l'eau, on y ajoute un excès de carbonate de soude, et l'on fait cristalliser le borate de soude. Ce sel, appelé *borax*, est d'ailleurs beaucoup plus usité que l'acide borique. Pour en retirer l'acide borique pur, on dissout le borax dans deux parties et demie d'eau bouillante

et on y verse de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur colore le tournesol en rouge pelure d'oignon : l'acide borique cristallise par le refroidissement en belles écailles nacrées, dont la formule est $BoO^3\ 3HO$.

Ce corps fond dans son eau de cristallisation, puis il se boursoufle, et enfin il fond en un verre transparent d'acide anhydre, que l'on peut couler et tirer en fils.

Il n'est pas absolument fixe, car Ebelmen, ayant chauffé dans les fours à porcelaine de Sèvres de l'alumine dissoute dans de l'acide borique, celui-ci s'évapora lentement, et l'alumine se déposa en cristaux semblables aux cristaux d'alumine naturelle. En introduisant dans ce mélange une proportion très faible d'un oxyde colorant, il obtint des cristaux microscopiques d'alumine colorée ayant la composition, la couleur et la forme du rubis, de l'améthyste et de la topaze orientale.

L'acide borique dissous dans l'eau ou dans l'acool est entraîné notablement par la distillation de ces liquides.

C'est un acide faible qui partage avec les alcalis la propriété de rougir la couleur jaune du curcuma, et qui communique le rouge vineux au tournesol. En raison de sa fixité, il chasse au rouge l'acide sulfurique de ses sels. L'acide borique, ou un borate mêlé à l'acide sulfurique, délayé dans de l'alcool, communique à celui-ci la propriété de brûler avec une flamme verte. Ce caractère et celui que donne le curcuma sont caractéristiques pour l'acide borique.

Le charbon et le chlore ne l'attaquent pas isolément, mais lorsque l'on dirige du chlore sur un mélange de charbon et d'acide borique, il distille une vapeur, liquéfiable à 17° qui est le chlorure de bore,

$$BoO^3 + 3C + 3Cl = BOCl^3 + 3CO.$$

Ce corps est décomposable par l'eau,

$$BoCl^3 + 3HO = BoO^3 + 3HCl.$$

Le soufre seul n'attaque pas cet acide, mais le sulfure de carbone le change en sulfure BoS^3. Ce sulfure est solide, décomposable par l'eau, et il est probable que c'est à sa décomposition dans le sol que l'on doit l'acide borique en Toscane.

Un mélange de 2 parties de fluorure de calcium, de 1 partie d'acide borique et de 10 parties d'acide sulfurique, légèrement chauffé, dégage du fluorure de bore $BoFl^3$; c'est le gaz le plus

fumant que l'on connaisse; il se dissout dans l'eau en donnant des composés non définis.

On introduit aujourd'hui de l'acide borique dans certaines poteries. Il dissout les oxydes métalliques lorsqu'il est fondu, et le verre obtenu prend des couleurs souvent caractéristiques : le manganèse le teint en améthyste, le cobalt en bleu, le cuivre en vert bleu. On en imprègne la mèche des bougies; il sert à vitrifier les cendres de la matière brûlée.

Quand on veut reconnaître l'acide borique dans une matière saline on ajoute de l'acide sulfurique dans la liqueur de façon à la rendre acide, puis on humecte avec ce liquide un morceau de papier de curcuma. On chauffe légèrement ce papier au-dessus d'une flamme; quand la température devient suffisante, le papier devient rouge brun très foncé.

118. **Acide silicique ou silice** SiO^2. — Ce corps est, avec le carbonate de chaux, la roche la plus commune de l'écorce du globe; il est la base des terrains primitifs formés par voie ignée. Il constitue le cristal de roche ou quartz hyalin, le grès, le silex, la pierre meulière, le sable siliceux, l'agate, l'opale.. Il se sépare en flocons des geysers d'Islande (*sources jaillissantes*).

Les micas, les feldspaths, les granites en contiennent des proportions considérables.

Le quartz cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces. Le quartz et les autres variétés cristallines de la silice ont 2,6 pour densité. Elles se dissolvent à peine dans les solutions alcalines bouillantes; l'acide fluorhydrique est le seul acide qui les attaque.

Le quartz fondu ou fortement calciné n'a plus que 2,21 de densité; il est alors un peu plus soluble dans les solutions alcalines bouillantes. Pour préparer l'acide silicique hydraté on fond au rouge, dans un creuset en terre, 1 partie de verre pilé ou de sable avec 4 parties de carbonate de potasse. On maintient la masse en fusion pendant une demi-heure, et on la coule; il en résulte une matière vitreuse, qui est un mélange de silicate et de carbonate de potasse, qu'on traite par l'eau; la solution obtenue était appelée autrefois la *liqueur des cailloux*. Lorsque l'on y verse un acide, il se précipite de la silice, sous forme de flocons gélatineux, qui desséchés dans le vide ont pour formule :

$$3SiO^2 2HO.$$

Si l'on verse dans un acide étendu une solution de silicate

très étendue aussi, la silice reste en solution, et on doit tenir compte de cette propriété dans les analyses. Il faut évaporer la liqueur à sec et reprendre le résidu par de l'eau acide. La silice se trouve en dissolution dans les eaux naturelles, vraisemblablement à la faveur de l'acide carbonique qu'elles renferment.

De Senarmont a réussi à reproduire les cristaux de quartz en chauffant sous pression une dissolution mixte de silicate et de carbonate de soude avec du réalgar (sulfure d'arsenic).

La silice fond au feu de forge. Le chlore, le soufre et le charbon isolés sont sans action sur elle, mais le chlore et le charbon, ou le soufre et le charbon (sulfure de carbone), l'attaquent :

$$SiO^2 + 2Cl + 2C = SiCl^2 + 2CO,$$
$$SiO^2 + 2S + 2C = SiS^2 + 2CO.$$

Le chlorure est un liquide bouillant à 59°. Le sulfure forme des aiguilles volatiles au rouge. Tous deux se décomposent en présence de l'eau.

$$SiCl^2 + 2HO = SiO^2 + 2HCl,$$
$$SiS^2 + 2HO = SiO^2 + 2HS.$$

La formule $SiCl^2$ représentant 2 volumes, il est logique (36) de donner à ce corps la formule Si^2Cl^4. D'ailleurs, en le faisant, on arrive à grouper d'une façon rationnelle un certain nombre de composés récemment découverts, et à représenter ces corps par des formules correspondantes à celles des composés du carbone qui a beaucoup d'analogie avec le silicium.

Ce sont :

Si^2Cl^4	Si^2Br^4	Si^2I^4	= 4 vol.
Si^2HCl^3	Si^2HBr^3	Si^2HI^3	= 4 vol.
Si^2BrCl^3			= 4 vol.
Si^4Cl^6		Si^4I^6	= 4 vol.
Si^2H^4			= 4 vol.

La formule de la silice devient alors :

$$Si^2O^4,$$

et Si^2HCl^3 correspond à Si^2HO^3,

— Si^4Cl^6 — $Si^4O^6 2HO$.

L'hydrogène silicié est un gaz incolore décomposable par les solutions alcalines en silice et en hydrogène :

$$Si^2H^4 + 2H^2O^2 = Si^2O^4 + H^8.$$

Lorsque l'on chauffe dans un ballon 1 partie de spath fluor,

1 partie de verre pilé ou de sable, et 6 à 8 parties d'acide sulfurique concentré, il se dégage un gaz très fumant, qui est le fluorure de silicium $SiFl^2$ ou mieux Si^2Fl^4.

Si l'on recueille ce gaz dans l'eau, le tube abducteur est rapidement obstrué par un dépôt de silice produit en vertu de la réaction suivante :

$$3SiFl^2 + 2HO = \underbrace{SiO^2}_{\text{insoluble.}} + \underbrace{2(SiFl^2HFl)}_{\text{acide hydrofluosilicique soluble.}}$$

Aussi doit-on placer du mercure dans le vase où est l'eau, et faire plonger le bout du tube dans ce métal (*fig.* 90). L'eau se trouble abondamment par le dépôt de silice. Si on la recueille sur un filtre, il coule une liqueur très acide ; cette acidité est due à l'acide hydrofluosilicique, $SiFl^2HFl$. Ce corps fournit avec la potasse et la baryte des sels insolubles.



Fig. 90.

La silice attaque les métaux en présence du charbon : les creusets de platine sont rapidement perforés en raison de cette circonstance.

La silice est un acide très faible à la température ordinaire, car il ne décompose pas les carbonates. Mais, en raison de sa fixité, il décompose à une température élevée les sulfates eux-mêmes.

La silice n'est attaquée que par les alcalis en solution concentrée et bouillante, par leurs carbonates fondus et par l'acide fluorhydrique.

CLASSIFICATION NATURELLE DES MÉTALLOÏDES, D'APRÈS M. DUMAS.

PREMIÈRE FAMILLE.

Un volume (un équivalent) de chacun d'eux fournit avec *deux* volumes (un équivalent) d'hydrogène, *deux* volumes (un équivalent) d'un acide faible.

SYMBOLE.	O	S	Se	Te
Équivalent en volumes..	1^v	1^v	1^v	1^v
Équivalent en poids.....	8	16	39,75	64,50
Densité à l'état solide...	Inconnue.	2,00	4,80	6,25
Densité de vapeur.......	1,105	2,22	5,60	8,90
Point de fusion.........	Inconnu.	Vers 110°	Vers 217°	Vers 350°
Point d'ébullition.......	Inconnu.	Vers 440°	Vers 700°	Rouge vif.
État physique et couleur.	Gaz incolore.	Solide jaune terne citron.	Solide rouge brun.	Solide gris métallique.
Affinité pour les métaux.	Forte et décroissante du premier au dernier.			

DEUXIÈME FAMILLE.

Deux volumes (un équivalent) de chacun d'eux fournissent avec *deux* volumes (un équivalent) d'hydrogène *quatre* volumes (un équivalent) d'acide puissant.

SYMBOLE.	Fl	Cl	Br	I
Equivalent en volumes..	Inconnu.	2^v	2^v	2^v
Équivalent en poids.....	19	35,5	80	127
Densité à l'état solide...	Inconnue.	(liq.) 1,33	(liquide) 3	(solide) 5
Densité de vapeur.......	»	2,4	5,9	8,7
Point d'ébullition.......	»	— 50°	63°	175°
État physique et couleur.	»	Gaz jaune verdâtre.	Liquide rouge.	Solide gris, vapeur violette, aspect métallique.
Affinité pour les métaux.	Forte et croissante du 1er au dernier.			
Affinité pour l'oxygène..	Faible et croissante du 1er au dernier.			

TROISIÈME FAMILLE.

Deux volumes (un équivalent) d'azote ou *un* volume (un équivalent) des autres fournissent avec *six* volumes d'hydrogène *quatre* volumes (un équivalent) d'une base (forte dans le cas de l'azote, très faible s'il s'agit des autres).

SYMBOLE.	Az	Ph	As	Sb
Équivalent en volumes..	2v	1v	1v	Inconnue.
Équivalent en poids.....	14	31	75	122
Densité à l'état solide...	Inconnue.	1,83	5,75	6,8
Densité de vapeur.......	0,972	4,32	10,3	Inconnue.
Point de fusion.........	»	44°	Vers le rouge.	»
Point d'ébullition.......	»	290°	Presque au rouge.	»
État physique et couleur.	Gaz incolore.	Solide blanc ou rouge.	Solide brun métallique.	Métallique.
Affinités générales......	Moyennes, décroissantes du premier au dernier.			

Le carbone, le bore et le silicium présentent quelques analogies que nous avons fait ressortir.

L'hydrogène possède, comme nous l'avons établi, plutôt les propriétés des métaux que celles des métalloïdes. Cependant, il fonctionne dans les corps organiques tantôt comme métalloïde, tantôt comme métal. Ainsi, dans l'acide acétique (265), $C^4 H^4 O^4$, on peut remplacer trois molécules d'H par trois molécules Cl Br, ou I, tandis que la quatrième ne peut être remplacée que par 1 molécule de métal.

Il forme avec les métaux les corps K^2H, Na^2H, Cu^2H, Pa^2H.

Il y a dans chaque famille un corps, le premier de la famille, qui ne peut être séparé des autres, mais qui s'en écarte plus que les autres ne s'éloignent entre eux. Ce sont l'oxygène, le fluor, l'azote et le carbone. Ces propriétés, quelquefois exceptionnelles, tiennent au rôle spécial que ces corps jouent dans la nature et sont nécessaires au maintien de l'ordre à la surface de la terre.

Ces corps, réunis à l'hydrogène, paraissent jouer dans la nature un rôle plus important que les autres. Ainsi l'oxygène et l'hydrogène réunis forment l'eau; l'oxygène et l'azote constituent l'air; l'oxygène et le carbone produisent l'acide carbonique. Ces trois éléments combinés à l'hydrogène sont les principes des végétaux et des animaux. Enfin, le fluor paraît être

l'agent au moyen duquel les minéraux ont pénétré de l'intérieur du sol dans les filons.

Nous avons placé en tête des tableaux précédents la constitution des composés hydrogénés, parce que ce sont ces corps qui forment le caractère de plus grande valeur dans cette classification. Nous voyons que

1	atome de chlore	sature	1	atome	d'hydrogène.
1	—	d'oxygène —	2	atomes	—
1	—	d'azote —	3	—	—
1	—	de carbone —	4	—	—

On exprime ce fait dans la théorie atomique en disant que

Le chlore et les corps de sa famille sont			monoatomiques.
L'oxygène	—	—	diatomiques.
L'azote	—	—	triatomiques.
Le carbone et le silicium sont.......			tétratomiques.

Un corps monoatomique se représente par le symbole			R'
— diatomique	—	—	R''
— triatomique	—	—	R'''
— tétratomique	—	—	R''''

Les poids atomiques des corps de la 2e et de la 3e famille se confondent avec leurs équivalents, et les poids atomiques du carbone et des corps de la 1re famille sont égaux au double de leur équivalent.

DEUXIÈME PARTIE.

MÉTAUX.

119. Propriétés physiques. — Le tableau (pages 282-283) résume leurs principales propriétés physiques.

Les métaux sont colorés ; la teinte que nous leur voyons est beaucoup plus faible que leur couleur propre; elle est singulièrement atténuée par la grande quantité de lumière blanche qui arrive à notre œil sans avoir été décomposée par son passage sur le métal. En effet, si l'on fait subir plusieurs réflexions successives à de la lumière dans un tube en argent, la couleur de ce métal paraît jaune, celle de l'or est rouge, celle du zinc indigo, etc.

Les métaux sont opaques, si ce n'est l'or, le cuivre et l'argent amenés à l'état de feuilles minces par le battage, et encore s'ils laissent passer la lumière, il faut peut-être l'attribuer à des déchirures dans le métal. Les métaux à l'état pulvérulent sont ternes; ils apparaissent avec leur éclat si on les frotte avec un corps dur.

Ils sont susceptibles de cristalliser. On obtient ces cristaux par fusion (7). Le plus souvent ils affectent la forme cubique.

L'odeur que certains métaux, l'étain, le cuivre, exhalent par le frottement entre les do gts, paraît être due à un commencement d'oxydation qui développe de l'ozone.

État naturel. — L'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bismuth se rencontrent à l'état natif. Le mercure, le plomb, l'argent, le cuivre, le fer se trouvent à l'état de sulfures. Le zinc, le fer, l'étain existent à l'état d'oxydes.

120. Propriétés chimiques. — Les métaux sont caractérisés par une affinité assez forte pour les métalloïdes très électro-négatifs, comme le chlore, le soufre, et l'oxygène.

Le potassium prend feu spontanément dans le chlore. Le fer, le cuivre, l'argent s'y enflamment à une température peu élevée L'or lui-même est attaqué par l'eau régale.

DENSITÉ. L'eau est prise pour unité.	MALLÉABILITÉ. Les corps sont d'autant plus malléables qu'ils sont susceptibles de se réduire en feuilles plus minces sous le laminoir ou le marteau. Ordre de malléabilité décroissante.	DUCTILITÉ. Les corps sont d'autant plus ductiles qu'ils sont susceptibles de fournir des fils plus fins quand on les passe à la filière. Ordre de ductilité décroissante.	TÉNACITÉ. La ténacité est la propriété qu'ont les corps de résister plus ou moins à la rupture. Nombre de kilogr. nécessaire pour rompre un fil de 2 millim. de diamètre.	CONDUCTI- LITÉ POUR LA CHALEU[illegible] 1000 est [illegible] pouvoir con[illegible] teur de l'ar[illegible] pris pour te[illegible] de compara[illegible]
Platine fondu . . . 21,15	Or.	Or.	Fer. 249	Argent. . . 100
Or fondu 19,25	Argent.	Argent.	Cuivre . . . 137	Cuivre . . . [illegible]
Mercure solide. . . 14,40	Aluminium.	Platine.	Platine . . . 124	Or . . . . . [illegible]
Mercure liquide . . 13,59	Cuivre.	Aluminium.	Argent . . . 85	Zinc . . . . [illegible]
Plomb fondu. . . . 11,35	Étain.	Fer.	Or 68	Étain . . . . [illegible]
Argent fondu . . . 10,40	Platine.	Cuivre.	Zinc 49	Fer. . . . . [illegible]
Cuivre fondu . . . 8,80	Plomb.	Zinc.	Étain 16	Plomb . . . [illegible]
Cadmium fondu . . 8,60	Zinc.	Étain.	Plomb. . . . 9	Platine . . . [illegible]
Fer en barres . . . 7,78	Fer.	Plomb.		
Étain fondu 7,30				
Zinc fondu 6,86				
Antimoine. 6,71				
Aluminium fondu . 2,56				
Sodium 0,97				
Potassium 0,86				
Lithium 0,59				

CONDUCTIBILITÉ POUR L'ÉLECTRICITÉ. Les longueurs suivantes de fils d'égale section produisent le même affaiblissement dans l'intensité d'un courant.	CAPACITÉ CALORIFIQUE. C'est la quantité de chaleur qu'il faut donner à l'unité de poids d'un corps pour élever sa température de 0° à 1°.	DURETÉ. C'est la facilité avec laquelle un corps raye les autres ou est rayé par eux.	FUSIBILITÉ. Le point de fusion des corps suivants est :	VOLATILITÉ. Le point d'ébullition des corps suivants est :
Argent . . 1000	Fer. . . . 0,113	Chrome. . } rayent le verre.	Mercure à — 39°.	Mercure à + 360°.
Cuivre . . 914	Zinc . . . 0,0955	Manganèse. }	Potassium + 62°,5.	Potassium au rouge.
Or. . . . 654	Cuivre . . 0,0935	Fer. . . . } sont rayés par le verre, rayent le spath d'Islande.	Sodium + 96°.	Sodium au rouge.
Zinc . . . 241	Argent . . 0,067	Nickel . . }	Étain + 223°.	Cadmium vers 750°.
Fer. . . . 122	Mercure. . 0,033	Cobalt . . }	Bismuth + 264°.	Zinc vers 900°.
Plomb . . 82	Platine . . 0,032	Antimoine. }	Plomb + 335°.	Magnésium vers 1000°.
Platine . . 80	Or 0,032	Zinc . . . }	Cadmium + 360°.	Les autres ne peuvent pas être distillés, mais tous ont pu être volatilisés.
	Plomb. . . 0,031	Platine . . } sont rayés par le spath.	Zinc + 410°.	
		Cuivre . . }	Antimoine vers 650°.	
		Or. . . . }	Aluminium au rouge.	
		Argent . . }	Argent vers 1000°.	
		Bismuth. . }	Or vers 1050°.	
		Étain. . . }	Cuivre vers 1150°.	
		Plomb rayé par l'ongle.	Fonte vers 1250°.	
			Fer vers 1350°.	
		Potassium. } se pétrissent sous les doigts.	Platine vers 1500°.	
		Sodium . . }		
		Mercure, liquide.		

Le soufre, légèrement chauffé avec du cuivre, s'y combine avec incandescence; avec le mercure il y a une véritable explosion.

Tous les métaux, sauf quelques-uns, que l'on appelle *métaux précieux*, s'oxydent directement. Les causes qui rendent le contact plus parfait facilitent l'oxydation. Ainsi, l'oxydation est rapide lorsque le métal est volatil comme le zinc, parce que la surface de ce métal reste toujours parfaitement décapée; quand l'oxyde est volatil comme celui d'antimoine; ou encore lorsque le métal est très divisé ou poreux. La présence de l'eau active l'oxydation, soit parce que ce liquide attaque le métal, ou dissout l'oxyde au fur et à mesure de sa production, soit parce que l'oxygène, dissous dans l'eau, intervient, ou bien encore parce que l'acide carbonique dissous dans l'eau tend à former un sel avec l'oxyde. C'est ce qui arrive avec le fer : son oxydation, nulle dans l'oxygène sec, est au contraire très rapide dans l'air humide. L'eau se décompose un peu dans le cas de ce métal, car la rouille obtenue contient de petites quantités d'ammoniaque dont l'azote provient de l'air et l'hydrogène de l'eau.

L'ozone oxyde l'argent et le mercure sur lesquels l'oxygène ordinaire est sans action. Les métaux, sauf les métaux précieux, décomposent l'eau; la température de cette destruction est variable.

Les acides favorisent la décomposition de l'eau par les métaux, et par suite leur oxydation si le produit formé est une base; c'est sur ce fait que repose le mode ordinaire de préparation de l'hydrogène.

L'inverse arrive si l'oxyde est acide; les alcalis favorisent la décomposition de l'eau par le métal : l'étain est dans ce cas.

L'oxydation des métaux se produit encore en les traitant par certains réactifs très oxygénés : le nitre, l'acide nitrique sont les deux principaux.

On préviendra l'oxydation des métaux soit en les enduisant de vernis, soit en les recouvrant d'un métal protecteur; le fer, par exemple, est préservé de l'oxydation par une couche de zinc (*fer galvanisé*) ou par une couche d'étain (*fer blanc*).

121. **Classification des métaux.** — On n'est pas encore arrivé à une classification naturelle des métaux, et l'on fait usage d'une classification artificielle, due à Thenard, qui repose exclusivement sur l'oxydabilité de ces corps. Elle contient six classes. La sixième renferme les métaux précieux, caractérisés par ce fait qu'ils ne décomposent pas l'eau et que leurs

oxydes sont réductibles par la chaleur seule. Les métaux des cinq autres sections décomposent l'eau.

1re *section.* — Métaux décomposant l'eau dès la température ordinaire :

Potassium, Sodium, Lithium, Rubidium, Cœsium, Thallium.	Métaux alcalins.
Barium, Strontium, Calcium.	Métaux alcalino-terreux.

2e *section.* — Métaux décomposant l'eau vers 100° :

Magnésium, Aluminium, Glucinium, Manganèse,	Métaux terreux.

et plusieurs métaux mal connus, l'yttrium, le thorium, le cérium, le lanthane, le didyme, l'erbium et le therbium, auquel il faut joindre l'indium et le gallium auxquels il est difficile de fixer une place dans cette classification artificielle.

Disons de suite que l'aluminium et le glucinium, métaux peu connus à l'époque où Thenard établit cette classification, doivent en être écartés, car ils ne décomposent pas l'eau vers 100 degrés.

3e *section.* — Métaux décomposant l'eau vers le rouge sombre ou à froid en présence des acides étendus :

Zinc,
Fer,
Chrome,
Nickel,
Cobalt,
Cadmium,
Vanadium,
Uranium.

4e *section.* — Métaux décomposant l'eau à une température plus élevée que les précédents et ne la décomposant pas en présence des acides. Ils la décomposent en présence des alcalis :

Étain,
Antimoine.

et plusieurs autres métaux moins connus, le molybdène, le tungstène, le tantale, le titane, l'osmium, le pelopium, et le niobium.

5e *section*. — Métaux ne décomposant l'eau qu'avec difficulté aux températures les plus élevées; ne la décomposant ni en présence des acides ni en présence des bases :

Bismuth,
Plomb,
Cuivre.

6e *section*. — Métaux ne décomposant pas l'eau et dont les oxydes sont réductibles par la chaleur seule :

Mercure,
Argent,
Or,
Platine,

et certains métaux qui se trouvent dans la mine de platine : le ruthénium, le rhodium, l'iridium et le palladium.

Comme la propriété unique, l'oxydabilité, sur laquelle repose cette classification est de beaucoup la plus importante, cette classification a rendu et rend encore des services. Seulement on ne peut laisser l'aluminium et le glucinium à la place qu'ils occupent, parce que ces métaux sont aussi peu oxydables à l'air que l'argent. On ne peut pas les ranger dans la sixième section parce que leur oxyde est irréductible par la chaleur. M. H. Deville a proposé de créer une septième section dans laquelle plusieurs métaux mal connus semblent devoir être placés, section caractérisée par l'inoxydabilité directe du métal, et la non-réductibilité de leur oxyde sous l'influence de la chaleur.

122. **Classification naturelle.** — Certains métaux, comme les métaux alcalins, et l'argent, comme les métaux alcalino-terreux et le plomb, qui sont très éloignés dans la classification de Thénard sont rapprochés par l'ensemble de leurs caractères, et il y a longtemps que les chimistes font ressortir ces analogies dans leurs cours. L'atomicité de ces corps justifie ces analogies.

Le potassium, les métaux alcalins, et l'argent sont, comme l'hydrogène, incapables de fixer au delà de 1 atome de chlore, de brome et d'iode. Leurs oxydes sont analogues à l'eau, car ils sont formés de 1 atome d'oxygène pour 2 atomes de métal; leurs sulfures correspondent à l'acide sulfhydrique; leurs sels aux acides. Puisque ces métaux remplacent l'hydrogène,

atome à atome, on leur donne le nom de métaux *monoatomiques* (36).

Il est d'autres métaux dont l'atome remplace 2 atomes d'hydrogène, car il se combine à 2 atomes de chlore et à 1 atome d'oxygène : ce sont des métaux *diatomiques*. Beaucoup étant dans ce cas, on peut en former plusieurs classes; l'une renferme le barium, le strontium, le calcium et le plomb. Si on ne considérait que les oxydes de ces métaux, on serait porté à les croire tétratomiques, car ils forment tous des bioxydes, et dans ces bioxydes un atome du métal est uni à 2 atomes d'oxygène, mais cette conclusion n'est pas vérifiée par l'action du chlore parce qu'on ne connaît qu'un chlorure de ces métaux, et il ne renferme pour 1 atome de métal que 2 atomes de chlore.

Le magnésium, le zinc, le cobalt, le nickel, le cuivre, formeraient un deuxième groupe de métaux diatomiques.

On considère le bismuth et l'or comme *triatomiques* parce que leurs chlorures sont $BiCl^3$, $AuCl^3$.

L'étain, le titane et le zirconium sont considérés comme *tétratomiques*, parce que 1 atome de ces corps s'unit à 4 atomes de chlore, c'est-à-dire remplace 4 atomes d'hydrogène.

Le fer (Fe^2, ferricum), le manganèse, l'aluminium, le chrome, sont *hexatomiques* : 2 atomes de ces corps s'unissent à 6 atomes de chlore. (M. Wurtz.)

ALLIAGES.

123. On donne ce nom aux composés des métaux. Le zinc, le fer, le cuivre, le plomb, l'étain, le platine et l'aluminium sont les seuls métaux qu'on emploie à l'état isolé. Aussi la découverte d'un alliage peut-elle être plus importante pour l'industrie que celle d'un nouveau métal.

Le alliages, ne sont pas de simples mélanges, car leurs propriétés ne sont pas la moyenne de celles de leurs générateurs; ainsi, les alliages sont d'ordinaire moins malléables, moins ductiles, et plus tenaces que les métaux qui les forment.

Leur densité est tantôt plus forte tantôt plus faible que la moyenne. Leur fusibilité est d'ordinaire plus grande : l'alliage de Darcet formé de

5	parties	de plomb	fondant à	335°,
8	—	de bismuth	—	260°.
4	—	d'étain	—	228°.

fond lorsqu'on le jette dans l'eau bouillante ou qu'on le suspend par un fil dans le col d'un ballon renfermant de l'eau en ébullition.

Les métaux éloignés les uns des autres par leurs propriétés s'unissent en dégageant de la chaleur; c'est ce qui arrive lorsqu'on jette du potassium dans du mercure légèrement chauffé. De plus, on connaît beaucoup d'alliages cristallisés. Néanmoins ce sont des combinaisons très faibles.

On peut dire que les alliages sont d'ordinaire formés par diverses combinaisons dissoutes dans un excès de métal. Laissez par exemple, refroidir lentement un alliage fondu de plomb, d'étain et de bismuth, et vous verrez se séparer des cristaux. Décantez le liquide, vous verrez peu après de nouveaux cristaux se reformer. On tire parti dans les arts de cette séparation, appelée *liquation*, pour isoler certains métaux ou certains alliages.

Une séparation analogue se fait dans les alliages lorsqu'on les maintient solides à une température inférieure de quelques degrés à leur point de fusion; il s'écoule un alliage plus fusible, et il reste un squelette moins fusible que l'alliage primitif.

Les caractères chimiques des alliages sont différents de ceux de leurs générateurs. Si un alliage est formé de deux métaux dont l'un est électro-négatif, et l'autre électro-positif, cet alliage sera plus oxydable que les métaux isolés. Ainsi, l'alliage de 1 partie d'étain et de 3 parties de plomb prend feu facilement lorsqu'on le chauffe, et il continue à brûler; il se forme un véritable sel, le stannate de plomb.

Les alliages se préparent en fondant les métaux ensemble soit dans un creuset, soit dans un four à réverbère. Si l'un des métaux est volatil, on ne l'introduit qu'au moment de la coulée.

OXYDES.

124. **État naturel.** — On en rencontre beaucoup dans la nature. Ils sont souvent cristallisés : tels sont le peroxyde de fer, les oxydes de manganèse, l'acide stannique.

Préparation. — 1° Les oxydes de zinc, de cuivre, de plomb, ZnO,CuO,PbO, s'obtiennent en grillant les métaux, c'est-à-dire en les oxydant à l'air.

La faculté d'oxydation directe est très variable. Le potassium

est le seul métal qui s'oxyde à froid dans l'air sec. Les métaux précieux sont inoxydables directement. La chaleur dégagée dans l'oxydation est très variable ; dans certains cas elle produit une vive incandescence.

2° L'oxydation de l'étain, par l'acide azotique fournit l'acide métastannique SnO^2. En général, il se forme un azotate que la chaleur peut décomposer pour donner de l'acide hypoazotique et de l'oxygène qui se dégagent, et du protoxyde qui forme le résidu.

3° La calcination du carbonate de chaux $CaOCO^2$ fournit la chaux. Tous les carbonates des métaux proprement dits se décomposent de la même manière.

4° Tous les oxydes insolubles anhydres ou hydratés peuvent être obtenus en versant une base soluble dans un sel de cet oxyde.

$$CuOAzO^5 + KOHO = KOAzO^5 + CuOHO,$$
ou
$$AzCuO^6 + KHO^2 = AzKO^6 + CuHO^2.$$

Quelquefois l'oxyde précipité se dissout dans un excès de la base précipitante : l'oxyde de zinc se dissout dans la potasse, l'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque.

5° L'eau oxygénée sert à produire certains suroxydes, et comme il est constaté maintenant qu'elle se forme dans beaucoup de circonstances, peut-être joue-t-elle un rôle important dans l'oxydation du fer et des métaux en présence de l'air humide.

125. **Propriétés.** — Les oxydes sont des corps solides, ternes, conduisant mal la chaleur et l'électricité.

La solubilité des oxydes dans l'eau décroît à partir du potassium; ainsi les alcalis sont déliquescents; les oxydes alcalino-terreux sont encore notablement solubles, la magnésie l'est à peine, les autres sont insolubles ou à peu près.

Les oxydes solubles ont une saveur âcre. L'acide osmique est seul odorant. Beaucoup d'oxydes sont colorés; la teinte de l'hydrate n'est pas la même que celle de l'oxyde anhydre; la couleur varie souvent aussi avec la nature des corps précipitants et avec la température.

La chaleur ne ramène à l'état métallique que les oxydes des métaux de la 6e section, mais beaucoup de suroxydes sont réduits à l'état de protoxyde par cet agent.

Tous les oxydes sont susceptibles de fondre, sauf la chaux et la magnésie, mais le point de fusion est très variable.

Ils sont décomposés par le courant électrique, sauf l'alumine et quelques autres.

L'oxygène suroxyde la baryte et certains autres oxydes inférieurs.

Le soufre attaque tous les oxydes à l'exception de l'alumine et de l'oxyde de chrome. Il se forme du sulfure et du sulfate si ce sel est indécomposable par la chaleur, ou bien du sulfure, de l'oxyde et de l'acide sulfureux.

Le phosphore agit d'une façon analogue.

Le chlore décompose les oxydes, sauf l'alumine et l'oxyde de chrome. La température de décomposition est très élevée dans certains cas.

Lorsque l'eau est en présence, l'action du chlore est singulièrement facilitée : si l'oxyde est une base forte, il se produit un chlorure et un hypochlorite, quand la liqueur est froide et étendue,

$$2KO + 2Cl = KCl + KOClO;$$

il se forme un chlorure et un chlorate lorsque l'on opère en présence de la chaleur ou dans des liqueurs concentrées,

$$6KO + 6Cl = 5KCl + KOClO^5.$$

Lorsque l'oxyde n'est pas une base forte et qu'il est oxydable, on obtient un suroxyde :

$$Cl + 2FeO + HO = Fe^2O^3 + HCl.$$

Le charbon réduit tous les oxydes métalliques, sauf l'oxyde de chrome, l'alumine et les oxydes alcalino-terreux.

On opère ces réductions en chauffant l'oxyde dans un creuset avec un excès de poussier de charbon. Si la réduction est difficile *on brasque* le creuset. A cet effet, on fait une pâte épaisse avec du charbon en poudre et de l'eau : c'est la *brasque*. On en place une petite quantité dans le fond d'un creuset, et on le tasse fortement. On pose sur ce charbon un moule en bois et on comprime fortement la brasque entre le creuset et ce moule. On obtient par ce moyen, lorsque le moule est retiré, une petite cavité dans une masse de charbon, et l'on comprend que l'oxyde placé dans cette cavité soit dans d'excellentes conditions pour être réduit.

L'hydrogène se comporte comme le charbon; il est moins réducteur que le charbon, car il ne ramène pas les alcalis à

l'état métallique comme le fait le charbon. La réduction des oxydes par l'hydrogène s'opère dans un tube en terre, ou dans une boule soufflée dans un tube en verre si l'action n'exige qu'une température peu élevée.

La réduction du peroxyde de fer s'opère à une basse température. Lorsque l'oxyde est très divisé et qu'on enferme le fer obtenu dans le tube même où il s'est produit, en scellant à la lampe ce tube rempli d'hydrogène, le fer est pyrophorique, c'est-à-dire il prend feu lorsqu'on casse la pointe et qu'on fait écouler le fer dans l'air.

Nous avons vu que le charbon et le chlore étaient inaptes à détruire l'alumine; si leurs deux actions s'ajoutent, la décomposition a lieu :

$$Al^2O^3 + 3\,Cl + 3\,C = 3\,CO + Al^2Cl^3.$$

A cet effet on fait un mélange intime de charbon et d'oxyde, et on le calcine au rouge dans une cornue tubulée en grès ou dans un tube de porcelaine dans lequel arrive un courant de chlore sec. Le chlorure formé est condensé dans un récipient disposé à l'autre extrémité du tube.

L'eau réagit sur les oxydes pour donner des hydrates. L'action est d'autant plus vive, et la stabilité de l'hydrate est d'autant plus forte, que l'oxyde appartient à un métal plus rapproché du potassium : la potasse, la soude, la baryte hydratées sont indécomposables; la chaux éteinte se détruit au rouge. Jetez de l'eau sur de la baryte ou sur de la chaux, des torrents de vapeur d'eau se dégageront aussitôt.

Versez de la potasse dans un sel de cuivre, il se formera un précipité bleu d'oxyde de cuivre hydraté, mais il est si peu stable que si vous chauffez la liqueur, la masse noircira parce que l'hydrate se change en oxyde.

126. Classification des oxydes. — Un grand nombre d'oxydes métalliques jouent le rôle de *bases;* ils sont représentés par la formule RO ou R^2O. Les plus énergiques sont les oxydes alcalins; la basicité des oxydes alcalino-terreux est moindre; on classerait ensuite par ordre de basicité la magnésie et l'oxyde d'argent; enfin viendraient les autres oxydes métalliques.

Il est des oxydes, dont la formule générale est R^2O^3, qui s'unissent aussi aux acides et qui, par conséquent, peuvent être classés parmi les bases. Mais ces sesquioxydes ont aussi la propriété de s'unir aux bases; ils sont donc à la limite, et on leur a donné le nom d'oxydes *indifférents*. Exemple, l'alumine Al^2O^3.

Ces oxydes indifférents se combinent aux protoxydes des mêmes métaux, et forment de véritables sels que l'on appelle oxydes *salins* : tel est l'oxyde magnétique du fer, Fe^3O^4, dont il est rationel d'écrire la formule.

$$FeOFe^2O^3.$$

Il est d'autres oxydes qui ont les caractères des acides parfaitement accusés : tels sont

l'acide stannique SnO^2,
— chromique CrO^3,
— permanganique Mn^2O^7.

Le simple aperçu de ces formules montre que l'acidité croit avec la proportion d'oxygène; les bases sont les oxydes inférieurs, les acides sont les oxydes supérieurs.

Il est des bioxydes qui ne se comportent ni comme des acides, ni comme des bases, ni comme des sels. Tels sont les composés,

$$MnO^2,$$
$$BaO^2.$$

On les a nommés oxydes *singuliers* ; leurs caractères sont variables d'une espèce à l'autre.

SULFURES MÉTALLIQUES.

127. **État naturel. Préparation.** — Les sulfures sont très communs dans la nature, ce sont même les minerais les plus ordinaires des métaux; les anciens appelaient le soufre le grand minéralisateur des métaux. Tels sont les sulfures d'argent, de mercure (*cinabre*), de plomb (*galène*), de zinc (*blende*).

1° On prépare les sulfures par voie directe. L'action du soufre sur les métaux est énergique lorsque la température est convenable. Jetez dans un creuset bien rouge du soufre et suspendez des barres de fer rougies au feu à l'ouverture du creuset, et vous verrez la barre fondre en se sulfurant.

L'eau favorise la réaction. Faites une pâte épaisse avec 2 p. de limaille de fer, 1 p. de fleur de soufre et de l'eau tiède, puis abandonnez ce mélange dans un flacon. Au bout de 15 à 20 minutes, un violent dégagement de vapeur d'eau manifestera l'énergie de la réaction : cette expérience est désignée sous le nom de *volcan de Lémery*.

2° On prépare certains sulfures en calcinant les sulfates avec du charbon en poudre dans un creuset en terre :

$$BaOSO^3 + 4C = 4CO + BaS.$$

3° Lorsqu'on fait passer un courant de gaz sulfhydrique dans une solution alcaline, il se forme d'abord un sulfhydrate de sulfure que l'excès d'alcali ramène ensuite à l'état de sulfure :

$$KOHO + 2HS = KSHS + 2HO,$$
$$KSHS + KOHO = 2KS + 2HO.$$

4° Les sulfures des métaux des quatre dernières sections sont insolubles dans l'eau; on les produit en versant dans un sel de ces métaux un sulfure alcalin dissous, ou simplement de l'acide sulfhydrique si c'est un métal des trois dernières sections.

Propriétés. — Les sulfures ont l'apparence et les propriétés physiques générales des oxydes. Cependant le bisulfure d'étain (*or mussif*) et le sulfure d'argent sont bons conducteurs.

Les sulfures des métaux de la première section sont seuls solubles.

La couleur des sulfures est souvent caractéristique pour les métaux.

La chaleur ne ramène à l'état métallique que les sulfures d'or et de platine, mais elle réduit partiellement divers polysulfures. La chaleur fond la plupart de ces corps; elle en volatilise quelques-uns (*les sulfures d'étain, de mercure*); elle modifie la couleur de certains d'entre eux.

L'oxygène attaque les sulfures à une température convenable. Il se forme du sulfate. Chauffez dans un têt du bisulfure de fer (*pyrite*), et reprenez par l'eau, vous aurez une dissolution de sulfate de fer (*vitriol vert*).

Ne chauffez pas trop fort, car si le sulfate est décomposable, — et presque tous le sont —, vous obtiendrez de l'acide sulfureux et de l'oxyde.

$$2(FeOSO^3) = Fe^2O^3 + SO^2 + SO^3,$$

ou même du métal si l'oxyde est lui-même décomposable.

L'eau facilite considérablement cette oxydation. Certaines pyrites de fer humectées prennent feu spontanément dans l'air.

Le chlore attaque tous les sulfures et fournit des chlorures métalliques.

L'hydrogène réduit le sulfure de mercure et quelques autres.

L'expérience se fait comme celle de la réduction des oxydes.

Le carbone ne réduit qu'un fort petit nombre de sulfures. Le bore est beaucoup plus actif que lui.

Un métal peut décomposer les sulfures de métaux d'une section supérieure à la sienne. Un des procédés d'extraction du plomb consiste à fondre la galène (*sulfure de plomb*) au contact du fer.

Classification. — Les sulfures, ayant les propriétés générales des oxydes, peuvent être divisés, comme eux, en sulfures basiques peu sulfurés, en sulfures acides plus sulfurés, et en sulfures salins intermédiaires.

Les sulfures alcalins sont solubles ; ils se divisent en monosulfures, en sulfhydrates de sulfures et en polysulfures.

On distinguera facilement les derniers des deux premiers en versant sur la solution de ces corps de l'acide chlorhydrique étendu. Dans les trois cas il se dégagera de l'hydrogène sulfuré ; mais avec les polysulfures seuls on obtient un dépôt de soufre :

$$KS^5 + HCl = KCl + HS + S^4.$$

Pour distinguer les deux premières classes, il suffira de verser dans la solution un sel de fer ou de manganèse. Dans l'un et l'autre cas il se précipitera le même sulfure, mais le sulfhydrate dégagera seul de l'hydrogène sulfuré :

$$KS + MnOSO^3 = MnS + KOSO^3,$$
$$KS\,HS + MnOSO^3 = MnS + HS + KOSO^3.$$

Quant à l'acide sulfhydrique, on le distinguera des sulfures solubles par le nitroprussiate de soude qui ne donne rien avec le premier tandis qu'il colore les sulfures d'un beau violet pourpre.

CHLORURES MÉTALLIQUES.

128. **État naturel. Préparation.** — Les chlorures de potassium, de sodium, de plomb et d'argent sont les principaux chlorures que l'on rencontre dans la nature.

1° Le chlore agit encore avec plus d'énergie sur les métaux que l'oxygène et le soufre. Ainsi, une spirale de fer ou de cuivre à peine chauffée, introduite dans un flacon de chlore, devient incandescente et se change en chlorure. L'or lui-même ne résiste pas à l'action du chlore naissant dans l'eau régale.

1° On prépare le chlorure d'étain et beaucoup d'autres en dirigeant un courant de chlore sec sur le métal. Une légère chaleur est tout au plus nécessaire pour commencer et activer la réaction. Comme les chlorures sont, en général, volatils, on les recueille par distillation dans un récipient.

2° L'acide chlorhydrique dissous attaque beaucoup de métaux, et c'est en chauffant légèrement du fer, du zinc, de l'étain avec la solution d'acide chlorhydrique qu'on prépare les protochlorures de ces métaux. Il suffit ensuite d'évaporer la liqueur pour faire cristalliser le chlorure hydraté.

3° On traite aussi les oxydes ou les carbonates par l'acide chlorhydrique dissous. Les chlorures de calcium, de magnésium, etc., se préparent de cette façon. La réaction a lieu à la température ordinaire; l'évaporation du liquide fournit le chlorure.

4° Certains chlorures, ceux d'aluminium et de chrôme se préparent en dirigeant un courant de chlore sec sur un mélange intime d'oxyde et de charbon chauffé au rouge vif.

5° L'or, le platine se chlorurent par l'eau régale.

Propriétés. — Les chlorures sont généralement solides; quelques-uns sont liquides comme le bichlorure d'étain. La chaleur fond et volatilise presque tous les chlorures, ce qui faisait dire autrefois que le chlore donne des ailes aux métaux. Si un métal forme deux chlorures, le plus chloruré sera le plus volatil.

Les chlorures d'or et de platine se détruisent par la chaleur.

Les chlorures de cobalt et de nickel, qui sont le premier rose faible, le second vert clair, deviennent, lorsqu'on les dessèche ou même lorsqu'on chauffe une de leurs dissolutions concentrées, le premier, bleu intense, le second, jaune brun. Ces chlorures ne sont pas détruits, ils sont simplement modifiés isomériquement. Si l'on écrit avec ces solutions, les caractères, à peu près invisibles, apparaissent lorsqu'on chauffe légèrement le papier, et les lettres disparaissent par le refroidissement (*encres sympathiques*).

Les chlorures étant fusibles, sont décomposés par le courant électrique, et l'on prépare le barium, le strontium et le calcium par ce moyen.

La lumière détruit le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent; ce caractère est la base de la photographie.

Le carbone n'agit pas sur les chlorures.

L'hydrogène les réduit, sauf ceux de la première et de la

deuxième section. L'expérience se fait comme la réduction des oxydes et des sulfures. Soit le chlorure d'argent :

$$AgCl + H = HCl + Ag.$$

Un métal décompose généralement les chlorures des métaux des sections postérieures à la sienne. Cette propriété est mise à profit pour la préparation du magnésium et de l'aluminium.

L'eau dissout la plupart des chlorures, et la liqueur évaporée fournit des cristaux du chlorure hydraté. Cependant, il en est quelques-uns, les chlorures de magnésium et d'aluminium, dont la solution ne reproduit pas le chlorure; elle se décompose en oxyde et en acide chlorhydrique. Quelques chlorures sont destructibles par l'eau. Enfin, il y en a trois insolubles : le chlorure d'argent Ag Cl, le calomel Hg^2Cl, le chlorure de cuivre Cu^2Cl; le chlorure de plomb est très peu soluble dans l'eau.

Classification. — Il existe des chlorures basiques dont la formule est généralement RCl, des chlorures acides plus chlorurés tels que le chlorure d'or Au^2Cl^3 et le chlorure de platine Pt Cl^2, et des chlorures salins formés par l'union de deux chlorures précédents, tels sont les chlorosels :

$$KClPtCl^2,$$
$$AzH^4ClPtCl^2.$$

Les bromures et les iodures ont la plus grande ressemblance avec les chlorures, et ces trois classes de corps sont de véritables sels (*sels haloïdes*). Berzélius avait nommé le chlore, le brome et l'iode les corps *halogènes*, et de tout temps le chlorure de sodium s'est appelé le sel.

SELS.

129. **Définition du sel, du sel neutre, du sel acide, du sel basique.** — Un sel, a dit Lavoisier, est le *résultat de la combinaison d'un acide et d'une base*. Cette définition comprend tous les sels formés par les oxydes comme le sulfate de potasse KO SO^3, l'acétate de zinc, ZnO SO^3; mais elle ne renferme pas les chlorures; or nous avons dit (79) que l'on ne pouvait rationnellement les séparer des autres sels.

Berzélius a défini le sel : le *résultat de la combinaison d'un élément électro-négatif avec un élément électro-positif.*

Cette définition embrasse non seulement les chlorures et les ls ordinaires, mais encore les oxydes, les sulfures et tous les

corps binaires, car ils font la double décomposition comme les chlorures; il n'y a pas de raison pour ne pas les ranger à côté d'eux. Versez en effet de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfhydrique sur de la soude, vous aurez la même réaction :

$$NaOHO + HCl = NaCl + H^2O^2,$$
$$NaOHO + HS = NaS + H^2O^2.$$

Ainsi, en résumé, le mot de sel pourrait arriver à s'appliquer à tous les composés binaires, ternaires ou quaternaires; mais dans la pratique on donne le nom de sel surtout aux combinaisons d'un acide et d'une base, et aux chlorures, bromures et iodures.

Nous avons vu que lorsqu'on verse un acide énergique sur une base forte, on arrive à une dose de ces acides qui rend le sel formé tout à fait inactif sur le tournesol rouge ou bleu, et nous avons dit qu'alors le sel était *neutre*. Mais si, au lieu de traiter une base forte par un acide fort, on fait agir soit une base faible sur un acide fort, soit un acide faible sur une base forte, on n'arrive jamais à une neutralité parfaite. D'où il résulte que la neutralité, telle que nous l'avons définie, n'existe que dans un nombre de cas fort restreint. Berzélius ayant soumis à l'analyse les sulfates neutres de potasse, de soude, etc., qui sont neutres au tournesol, constata qu'ils ont pour formule

$$KOSO^3,$$
$$NaOSO^3,$$

et par suite que dans les sulfates, neutres au tournesol, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est

de 3 : 1.

On dit alors qu'un sulfate est neutre, quelle que soit d'ailleurs son action sur le tournesol, lorsque le rapport de l'oxygène est de 3 : 1. Ainsi le sulfate de cuivre $CuOSO^3$, quoiqu'il soit fortement acide, constitue le sel neutre.

L'acide sulfurique forme avec la potasse et avec les autres bases fortes, outre le sel $KOSO^3$, qui est neutre au tournesol, un deuxième sulfate, doué d'une réaction acide, qui renferme 2 équivalents d'acide sulfurique pour 1 équivalent de potasse; on l'a désigné dans l'origine sous le nom de bisulfate de potasse, en raison de cette circonstance. Mais ce sel con-

tient, outre l'équivalent de potasse, un équivalent d'eau de constitution, de sorte qu'en réalité ce sel a pour formule :

$$KOHO2SO^3,$$

et il ne diffère du sel neutre, dont la formule rationnelle est

$$2KO\ 2SO^3,$$

qu'en ce point : l'hydrogène de l'acide sulfurique,

$$2HO\ 2SO^3,$$

n'y est remplacé qu'à moitié par le métal. Le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base, si on tient compte de l'oxygène, qui est dans l'eau, est le même dans ces deux sels. Ce fait est général; de sorte que l'on peut dire : un sel est *neutre*, chimiquement parlant, lorsque tout l'hydrogène de l'acide est remplacé par le métal; il est *acide* quand la substitution n'est qu'incomplète.

Appliquons cette définition aux carbonates. Aucun carbonate n'est neutre au tournesol. Il existe trois classes de sels formés par l'acide carbonique et les bases fortes. Ce sont, en considérant la soude,

$$NaOCO^2.$$
$$NaOHO2CO^2.$$
$$2NaOHO3CO^2.$$

Nous dirons que le premier est le sel neutre, parce que c'est celui dans lequel tout l'hydrogène est remplacé par un métal.

130. **Propriétés physiques des sels.** — Les sels sont solides, inodores, sauf certains cyanures et sels ammoniacaux. Leur saveur tient à la base et en est souvent un bon caractère. Les sels de magnésie sont amers, ceux de fer astringents, ceux de soude salés.

La couleur des sels peut tenir à l'acide; les chromates tirent sur le rouge comme l'acide chromique. Si l'acide est incolore, la base peut fournir des sels de couleur uniforme. Les sels de cuivre sont bleus, les sels de fer sont verts, etc. La couleur est liée à la présence de l'eau, car si l'on dessèche parfaitement le sulfate de cuivre ou de fer, ils deviennent blancs, et il suffit de les mouiller pour régénérer la couleur.

La lumière ne décompose que certains sels d'argent et de mercure. La photographie repose sur cette propriété.

L'électricité décompose les sels en solution. Quelque faible que soit le courant, l'acide ne se porte pas au pôle positif et la base au pôle négatif. L'acide et l'oxygène se trouvent au pôle positif, et le métal au pôle négatif (18).

Faites passer dans un voltamètre contenant une solution de plomb, de cuivre, de zinc, etc., un courant faible, et vous verrez des cristaux de plomb, de cuivre, de zinc recouvrir l'électrode négative.

131. **Action de la chaleur sur les sels.** — Si l'on chauffe un sel hydraté, le carbonate de soude $NaOCO^2+10HO$, il se dissout dans l'eau qu'il renferme, c'est la *fusion aqueuse;* puis, l'eau ayant été volatilisée, il devient sec. Si l'on chauffe plus fortement, il redevient liquide par l'effet de la chaleur seule, c'est la *fusion ignée*. Ce sel chauffé plus fort ne se décompose pas, mais c'est l'exception.

Lorsque le sel renferme, comme le chlorure de sodium, de l'eau *interposée* entre les lamelles cristallines, il décrépite par la première action de la chaleur.

D'autres sels, comme le fluorure de calcium, deviennent phosphorescents quand on les échauffe.

Eau de cristallisation, de constitution. La plupart des sels cristallisés renferment de l'eau solidifiée dans leur masse, et les quantités d'eau varient avec la température à laquelle s'est effectuée la cristallisation.

Lorsqu'on chauffe certains sels hydratés, l'eau se vaporise à quelques degrés au-dessus de la température de l'eau bouillante, et si, lorsque le sel est déshydraté, on le traite par de l'eau, il fixe de nouveau l'eau qu'il avait perdue, et il fournit des cristaux identiques à ceux qui existaient à l'origine. Que conclure de cette perte ? que cette eau est nécessaire à la formation des cristaux : on la nomme *eau de cristallisation*.

La quantité d'eau varie dans les sels avec la température à laquelle la cristallisation a eu lieu ; mais l'eau n'y entre jamais que suivant un petit nombre de rapports qui vérifient la loi des proportions multiples.

Il est certains sels qui ne se déshydratent totalement qu'à une température voisine du rouge, et qui, lorsqu'on les traite par de l'eau, ne fournissent plus le sel primitif. Cette eau joue donc un rôle capital dans la constitution du sel ; c'est pourquoi le nom d'*eau de constitution* lui a été attribué. Tel est le phosphate de soude $Ph^5 2NaO + 25 HO$. Ce sel chauffé vers 110° perd 24 équivalents d'eau, et conserve le dernier

intact; si l'on ajoute de l'eau, le sel reprend ces 24 équivalnets et cristallise comme auparavant. Pour chasser le de rnieréquivalent d'eau, il faudra porter le sel à une température voisine du rouge. Mais si on rajoute alors de l'eau, on n'obtiendra plus le sel primitif : c'était de l'*eau de constitution*.

L'avidité de certains sels pour l'eau est si forte qu'ils deviennent liquides en absorbant l'humidité de l'air; on dit qu'ils sont *déliquescents :* tel est le chlorure de calcium anhydre. D'autres, au contraire, qui contiennent de l'eau de cristallisation, perdent à l'air une certaine quantité de leur eau de cristallisation et tombent en poudre ; on les nomme sels *efflorescents*.

132. **Action de l'eau sur les sels.** — Certains sels peuvent être considérés comme insolubles dans l'eau, tels le sulfate de baryte et le chlorure d'argent; ils sont rares. D'autres, plus rares encore, sont décomposés par l'eau. La majeure partie est plus ou moins soluble. Généralement, la solubilité croît avec la température ; cependant le sulfate de chaux (*gypse*) est plus soluble à froid qu'à chaud, et le chlorure de sodium (*sel*) n'est pas sensiblement plus soluble à chaud qu'à froid; nous verrons bientôt le parti que l'on tire de cette dernière circonstance dans l'industrie.

Toutes les fois qu'un sel se dissout dans l'eau, on remarque une modification dans la température : tantôt c'est une élévation, tantôt un abaissement.

Jetez de l'eau sur du chlorure de calcium anhydre, vous aurez un vif dégagement de chaleur. Un refroidissement considérable se produit, au contraire, si le chlorure de calcium est hydraté.

L'explication de ces faits est aisée. Toutes les fois qu'un corps se dissout, il passe de l'état solide à l'état liquide : or ce passage absorbe de la chaleur. D'autre part, l'eau en s'unissant au sel dégage de la chaleur. Il y a donc production de deux phénomènes calorifiques de sens inverse. Quand le chlorure anhydre se dissout, l'effet chimique prédomine ; lorsqu'au contraire on dissout le chlorure cristallisé, c'est-à-dire un sel contenant toute l'eau de cristallisation qu'il est susceptible de fixer, l'effet physique l'emporte.

Il suit de là qu'on peut obtenir des mélanges réfrigérants par l'action simple de l'eau sur un sel; mais la réfrigération sera beaucoup plus intense si l'on substitue la glace à l'eau liquide, parce que la fusion de la glace déterminera aussi un abaissement de température.

Mêlez :

1 partie de glace pilée et 1 — sel de cuisine,	la température s'abaissera de 0° à — 17°.
3 parties chlorure de calcium hydraté 2 — glace en poudre fine,	la température descendra de 0° à — 45°.
8 parties sulfate de soude cristallisé 4 — acide chlorhydrique,	la température baissera de 10° à — 16°.

L'oxygène oxyde l'acide ou la base de certains sels : les sulfites se changent en sulfates, les sels de protoxyde de fer en sels de peroxyde.

Un *métal* précipite d'ordinaire de leurs solutions salines les métaux des sections postérieures à la sienne. Richter de Berlin a le premier constaté ces faits.

Comme exemple, nous citerons la précipitation du plomb par le zinc. Dissolvez 40 gr. d'acétate de plomb dans un litre d'eau, acidulez la solution par quelques gouttes d'acide acétique, introduisez-la dans un flacon à large goulot, et suspendez au bouchon de ce vase un petit lingot de zinc auquel sont attachés des fils de laiton. Peu à peu vous verrez se déposer sur le zinc, puis sur le laiton de beaux cristaux de plomb ; cette expérience est connue sous le nom d'*arbre de Saturne.*

133. **Lois de Berthollet.** — Nous avons insisté plusieurs fois sur ce point que les réactions des corps étaient des substitutions, des échanges ; l'action des acides, des bases, et des sels sur les sels va mettre encore ce fait en évidence.

Avant Berthollet, on croyait que tel corps, en vertu de son affinité propre, déplaçait tel autre, ou était déplacé par lui, et l'on avait même créé des tables d'affinité. Ce savant montra qu'un même corps pouvait en déplacer un autre ou bien être déplacé par lui suivant les circonstances physiques où ils étaient mis en présence.

La conséquence de ces recherches fut capitale, car elles permirent aux chimistes de prévoir dans la majeure partie des cas la nature de la réaction que doivent produire les corps mis en présence.

Ces lois de Berthollet se résument en quelques mots :

1° Toutes les fois que l'on fait agir sur un sel dissous un acide, une base ou un autre sel, il y a réaction si les deux corps peuvent fournir un composé qui ne soit pas soluble.

Les formules dualistiques, montrant plus simplement ces déplacements des acides, des bases, des sels, nous les employons exclusivement dans ce chapitre.

Exemples :

Si vous versez de l'acide sulfurique dans une solution d'azotate de baryte, il se produira du sulfate de baryte, corps insoluble :

$$BaOAzO^5 + SO^3HO = BaOSO^3 + AzO^5HO.$$

Ceci devait arriver; en effet nous avons deux acides en présence et une base unique. Ils doivent se partager la base, mais comme le sulfate de baryte se précipite, il est sans cesse enlevé du milieu où la réaction a lieu, et par suite une nouvelle dose d'acide sulfurique intervient pour décomposer une partie de l'azotate restant. Il en résulte encore du sulfate de baryte qui se dérobe à la solution, et par suite l'action décomposante se poursuit tant qu'il reste de la baryte dans la liqueur.

La décomposition aurait lieu tout aussi bien si c'était l'acide ou la base, et non plus le sel, qui fussent insolubles. Nous avons vu, par exemple, l'acide chlorhydrique chasser de ses solutions l'acide silicique qui est insoluble :

$$KOSiO^2 + HCl = KCl + HO + SiO^2.$$

Ajoutez de la potasse à une solution d'azotate d'argent; comme l'oxyde d'argent est insoluble, la réaction aura lieu,

$$AgOAzO^5 + KO = AgO + KOAzO^5.$$

Mêlez une solution de chromate de potasse à une solution d'acétate de plomb; elles réagiront par suite de l'insolubilité du chromate de plomb :

$$PbOC^4H^3O^3 + KOCrO^3 = PbOCrO^3 + KOC^4H^3O^3.$$

2° Toutes les fois que l'on met avec un sel solide ou dissous un acide, une base ou un autre sel, il y a réaction s'il peut se former un corps volatil.

Versez de l'acide sulfurique sur de l'azotate de potasse, et maintenez le mélange bien froid. Que se passera-t-il? Nous avons en présence deux acides et une base; ils se partageront l'acide et la base dans un certain rapport, et nous aurons dans la masse

de l'acide azotique,
de l'acide sulfurique,
de l'azotate de potasse,
et du sulfate de potasse.

Chauffez ce mélange; l'acide azotique, qui bout à 86°, se vaporisera et par suite se dérobera au système qui était en équilibre. L'équilibre tendra à se rétablir par la décomposition

d'une nouvelle dose d'azotate ; mais comme la chaleur enlèvera incessamment l'acide azotique, la réaction se continuera tant qu'il restera dans le mélange de l'azotate à décomposer.

Imbibez de potasse un sel ammoniacal, la base ammoniaque, qui est gazeuse, sera mise en liberté par l'alcali fixe :

$$AzH^4OSO^3 + KOHO = AzH^3 + H^2O^2 + KOSO^3.$$

Chauffez du chlorure de sodium et du sulfate d'ammoniaque, il y aura *double décomposition* par suite de la volatilité du chlorhydrate d'ammoniaque,

$$AzH^4OSO^3 + NaCl = AzH^4Cl + NaOSO^3.$$

L'échange entre les éléments des sels, très facile à constater quand il peut se produire un corps insoluble et volatil, peut avoir lieu également lorsque l'on fait réagir deux composés qui ne donnent ni un précipité ni une vapeur.

Gay-Lussac a constaté que deux sels solubles échangent mutuellement leurs acides et leurs bases lors même que rien ne se précipite ou se volatilise, et que la liqueur contient quatre sels. M. Malaguti a vu que l'acide le plus énergique tend à s'unir à la base la plus forte.

Ainsi, quand on met en présence de l'azotate de potasse et de l'acétate de plomb, la décomposition est très faible ; or il est manifeste que l'acide azotique et la potasse sont, le premier un acide plus énergique que l'acide acétique, et le second une base plus forte que l'oxyde de plomb. Au contraire, si l'on met en contact de l'acétate de potasse et de l'azotate de plomb, la double décomposition est considérable, et les quatre sels formés se trouvent dans le même rapport où ils étaient dans le cas précédent.

Prenez de l'oxyde de cuivre (base insoluble et faible), mettez-le avec une solution de nitrate d'argent : ce sel restera sans s'attaquer. Au contraire, placez de l'oxyde d'argent (base insoluble et forte) avec du nitrate de cuivre : ce sel sera décomposé et changé en nitrate d'argent.

Enfin, il est un dernier cas à considérer : la masse du corps réagissant. Si, à l'exemple de Dulong, on fait bouillir une quantité considérable de carbonate de soude dissous, avec une petite proportion de sulfate de baryte, ce sel insoluble sera décomposé, et il se formera un autre sel insoluble, le carbonate de baryte :

$$BaOSO^3 + NaOCO^2 = BaOCO^2 + NaOSO^3.$$

Dirigez sur un sulfure une très grande masse d'acide carbonique : l'acide sulfhydrique sera chassé. Inversement faites passer un grand excès d'acide sulfhydrique sur un carbonate ; l'acide carbonique sera éliminé.

CARACTÈRES DES PRINCIPALES CLASSES DE SELS.

Nous donnons ici les caractères détaillés des sulfates, azotates et carbonates. On trouvera des renseignements suffisants sur les autres classes de sels à l'histoire des divers acides (phosphorique, arsénieux, arsénique, etc.)

134. **Carbonates.** — Le carbonate de chaux forme une notable partie de la croûte du globe. Les carbonates de soude, de baryte, de strontiane, de magnésie, de fer, de zinc, de cuivre se rencontrent dans la nature.

Les carbonates alcalins se retirent des cendres des plantes. Les autres carbonates s'obtiennent par double décomposition en vertu de leur insolubilité. Les carbonates alcalins sont seuls solubles dans l'eau ; leur réaction est toujours basique. Les carbonates de chaux, de magnésie, de fer se dissolvent dans l'eau chargée d'acide carbonique, et cette propriété explique la dissolution de ces carbonates dans les eaux naturelles.

La chaleur ne décompose pas les carbonates alcalins ni le carbonate de baryte. Les autres se détruisent à une température qui varie et qui décroît à mesure qu'on s'éloigne des métaux de la 1re section.

Les métalloïdes, oxygène, chlore, soufre, phosphore réagissent sur les carbonates comme sur les oxydes.

Le carbone et l'hydrogène réduisent les carbonates comme les oxydes. Il se forme de l'oxyde de carbone à moins que le carbonate ne soit extrêmement réductible.

La plupart des acides décomposent les carbonates, parce que l'acide carbonique est volatil.

On connaît trois sortes de carbonates : les carbonates neutres, comme $NaOCO^2$, dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 2 : 1 ; les bicarbonates, comme $NaOHO2CO^2$, que fournissent seulement les métaux de la première section ; les sesqui-carbonates, $2MOHO3CO^2$, dont on ne connaît que trois espèces, le sel de potasse, d'ammoniaque et celui de soude.

Nous connaissons les caractères des carbonates. Ajoutons seulement qu'on distinguera les carbonates neutres solubles des bicarbonates en versant dans leur solution du sulfate de magnésie dissous. Les premiers seuls donnent un précipité à froid, les seconds précipitent seulement si l'on porte la liqueur à l'ébullition, parce qu'alors le bicarbonate est changé en carbonate neutre.

135. **Azotates.** — L'azotate de soude se rencontre au Chili en bancs immenses. Les azotates de chaux, de magnésie, de soude, de potasse, se forment au pied des murailles humides : on dit alors qu'elles se salpêtrent. On prépare les azotates par l'action de l'acide azotique sur le métal, sur l'oxyde ou sur le carbonate.

Les azotates sont tous solubles.

La chaleur détruit tous les azotates et en dégage l'oxygène. Les azotates alcalins fournissent d'abord de l'azotite, qui se détruit à son tour lorsqu'on élève davantage la température. Les autres fournissent de l'acide hypo-azotique et l'oxyde métallique, à moins que cet oxyde ne soit lui-même décomposable, auquel cas on obtient le métal.

Les corps combustibles doivent agir avec énergie sur des sels aussi oxygénés que les nitrates. En effet, jetez du nitre sur un foyer, aussitôt une vive déflagration aura lieu, les charbons deviendront incandescents et le résidu salin fondra; on dit que le nitre *fuse* sur les charbons.

Si c'est un azotate alcalin, on obtient un carbonate pour résidu, parce que les carbonates alcalins sont indécomposables par la chaleur. Les autres sels fournissent l'oxyde ou le métal.

Le soufre agit comme le carbone, et l'action combinée de ces deux corps donne une réduction rapide, accompagnée d'un vif dégagement gazeux qu'on utilise pour fabriquer les poudres à tirer (147).

Ces gaz sont l'azote, l'acide carbonique et l'oxy de carbone.

Jetez dans un creuset rouge un mélange de nitre et d'antimoine pulvérisés, vous aurez une vive déflagration accompagnée de l'oxydation de l'antimoine.

L'acide azotique est monobasique. Les azotates ont pour formule $MOAzO^5$, c'est-à-dire que le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base dans ces sels est de 5 à 1.

Nous avons donné leurs caractères (61).

136. **Sulfates.** — La plupart des sulfates se rencontrent

dans la nature; les principaux sont les sulfates de chaux, de magnésie, d'alumine et de baryte.

On prépare ces sels :

1° En traitant les métaux par l'acide sulfurique (préparation de l'hydrogène et de l'acide sulfureux) (23), (67);

2° Par le grillage des sulfures;

3° En traitant l'oxyde, le carbonate ou le chlorure par l'acide sulfurique.

Ces sels sont solubles, sauf ceux de baryte, de strontiane et de plomb. Les sulfates de chaux, de mercure et d'argent sont peu solubles.

Tous les sulfates sont décomposables par la chaleur, à l'exception des sels alcalins; le sulfate de baryte se détruit lui-même. L'oxyde ou le métal constituent le résidu.

Le charbon attaque tous les sulfates à une température élevée. Avec les sels alcalins et la plupart des autres on obtient du sulfure et de l'oxyde de carbone.

Le charbon ne réduit pas totalement les sulfates terreux, tels que le sulfate d'alumine: il se forme de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfureux et de l'alumine.

L'hydrogène réduit la plupart des sulfates à l'état de sulfure.

L'acide sulfurique est bibasique. Nous avons insisté sur ce point (67 *bis*, 70). La véritable formule de cet acide et de ses sels est :

$$S^2H^2O^8,$$
$$S^2MHO^8,$$
$$S^2M^2O^8.$$

Nous savons reconnaître les sulfates solubles. Si le sulfate est insoluble, on le fond au rouge avec quatre ou cinq fois son poids de carbonate alcalin dans un creuset de platine. La matière, reprise par l'eau, contient du sulfate alcalin soluble. Un sulfate insoluble chauffé avec du charbon en excès se transforme en une masse noire renfermant du sulfure qui, traitée par un acide dégage de l'hydrogène sulfuré.

MÉTHODE POUR RECONNAITRE LA NATURE DES PRINCIPAUX ACIDES, C'EST-A-DIRE LA CLASSE D'UN SEL.

137. Il faut commencer par dissoudre le sel. S'il ne se dissout pas dans l'eau froide ou chaude, ce n'est pas un azotate, et alors

on ajoute de l'acide azotique. Si l'eau acide ne le dissout pas davantage, ce n'est pas un carbonate, et alors on le fond au rouge avec quatre ou cinq fois son poids de carbonate alcalin dans un creuset de platine, et on reprend par l'eau.

1° On ajoute à la solution de l'azotate de baryte dissous. S'il se forme un précipité et que la liqueur soit neutre, il est produit par un des acides suivants :

SO^3... CO^2,
HFl... PhO^5,
SO^2,
S^2O^2,
BoO^3,
SiO^2.

On ajoute de l'acide azotique à la liqueur : si le précipité ne se dissout pas, on a soit de l'acide sulfurique, soit de l'acide fluorhydrique. Si le précipité se dissout, il est formé par un des autres acides.

On trouvera l'acide en recherchant dans la liqueur les caractères que nous avons donnés à ces divers acides.

2° Lorsque la liqueur n'a pas précipité par l'azotate de baryte, on ajoute une solution de nitrate d'argent. S'il y a un précipité, il est dû à l'un des acides suivants :

HCl,
HBr,
HI,
HCy,
HS,
AsO^3,
AsO^5,

que l'on reconnaîtra aux caractères spéciaux donnés précédemment.

3° Lorsque la liqueur n'a précipité ni par l'un ni par l'autre des deux réactifs précédents, on verse avec précaution de l'acide sulfurique concentré sur le sel. S'il se dégage des vapeurs jaunes ou vertes, répandant une odeur chlorée, la liqueur contenait un chlorate ou un composé oxygéné du chlore. S'il se produit des vapeurs blanches, il y avait un azotate dans le liquide.

Voyez dans l'histoire de chaque acide ses caractères distinctifs.

MÉTAUX ALCALINS.

Potassium.	Sodium.
$K = 39{,}14$.	$Na = 23$.
Densité, 0,86. Point de fusion, 63°.	Densité, 0,97. Point de fusion, 96°.

138. État naturel. — Ces deux métaux sont extrêmement répandus dans la nature. Tous deux entrent dans la constitution des feldspaths et des micas, principes qui réunis au quartz constituent les roches granitiques. Les feldspaths sont notamment la source de la potasse que l'on trouve dans les végétaux. Ces matières sont des silicates doubles d'alumine et d'alcali; sous l'influence des agents atmosphériques le silicate alcalin, qui est soluble, est entraîné par les eaux, d'où il pénètre dans les végétaux, et le silicate d'alumine reste dans la roche, où la main de l'homme va le chercher au bout des siècles pour en faire de la porcelaine : cette matière constitue le kaolin (*pâte à porcelaine*). On ne connaît pas encore le moyen de retirer économiquement la potasse des feldspaths.

Le potassium et surtout le sodium se rencontrent à l'état de chlorure, de bromure et d'iodure dans l'eau de la mer; on y trouve 2,5 pour 100 de chlorure de sodium.

Préparation. — C'est à Davy que revient l'honneur de la découverte des métaux alcalins. Ce savant ayant, en 1807, soumis la potasse et la soude à l'action d'une pile très forte, vit des globules métalliques se former au pôle négatif et brûler aussitôt. Berzélius facilita leur extraction en faisant plonger le pôle négatif dans une cavité pleine de mercure, ménagée dans le fragment de potasse.

Gay-Lussac et Thenard donnèrent les premiers un mode d'obtention pratique de ces corps; ils décomposaient la potasse ou la soude par le fer à une température élevée :

$$2KOHO + 3Fe = Fe^3O^4 + K^2 + H^2.$$

On les prépare économiquement aujourd'hui, grâce à un procédé imaginé par Curaudeau, perfectionné successivement par MM. Brunner, Donny et Mareska, et H. Deville, qui con-

siste a chauffer au rouge un mélange intime de carbonate alcalin et de charbon.

$$KOCO^2 + 2C = K + 3CO.$$

M. Deville mêle pour faire le sodium :

20 p. carbonate de soude sec,
3 p. de craie,
9 p. de houille.

Celle-ci fournit le carbone; de plus, elle dégage, ainsi que la craie, des gaz qui entraînent la vapeur du métal; la craie a pour autre effet d'empêcher la fusion du résidu.

L'opération se fait dans des tuyaux en forte tôle, chauffés au rouge, et le métal se condense dans un récipient en fer qui se compose de deux plaques réunies par des vis à 4 ou 5 millimètres l'une de l'autre. Le sodium coule de là dans un vase contenant de l'huile de schiste, qui le soustrait au contact de l'air. On le coule ensuite dans des lingotières en fer, et on le conserve dans des vases en verre ou en tôle secs.

Le potassium est beaucoup plus oxydable que le sodium; on doit le conserver sous une huile non oxygénée, telle que le naphte ou l'huile de schiste.

Propriétés. — Le potassium est le seul métal qui s'oxyde à froid dans l'air sec. Le potassium et le sodium en brûlant dans l'air tout à fait sec fournissent les oxydes KO^4, NaO^2? L'eau transforme ces métaux instantanément en potasse et en soude, KOHO, et NaOHO.

Un fragment de potassium, jeté sur l'eau, tournoie rapidement et dégage de l'hydrogène, qui brûle avec une flamme violette, parce qu'il entraîne un peu de potassium et que ce métal colore les flammes en violet. Le globule est tellement chaud qu'il court à la surface de l'eau sans la toucher; mais dès que le potassium est tout oxydé, la température baisse, le globule touche l'eau, et éclate en projetant au loin des fragments de potasse. Cette expérience a causé de nombreuses brûlures, quelquefois très graves; aussi doit-on la faire dans une capsule recouverte d'une lame de verre.

Avec le sodium l'action est plus faible; l'hydrogène ne prend feu que si l'on arrête le tournoiement du globule, soit en n'employant que quelques gouttes d'eau, soit en se servant d'eau gommée. La coloration de la flamme est jaune; cette couleur est l'indice caractéristique d'une flamme contenant du sodium.

L'eau dans laquelle se sont produites ces combustions est fortement alcaline.

L'affinité de ces métaux pour les autres métalloïdes est aussi très considérable.

Ces deux métaux s'allient; l'alliage de 3 p. de sodium et de 1 p. de potassium est liquide.

POTASSE KO HO = 56. SOUDE NaO HO = 40.

SYNONYMES : potasse et soude caustiques.

139. — On décompose le carbonate de potasse en solution étendue par de la chaux éteinte.

Prenez :

Carbonate de potasse	2 kilogr.
Chaux vive.........	1 kilogr.
Eau................	20 à 25 kilogr.

Éteignez la chaux, et ajoutez-y cinq à six fois son poids d'eau. Dissolvez le carbonate dans le reste de l'eau, et portez-la à l'ébullition dans une chaudière en fonte; ajoutez le lait de chaux peu à peu de manière à ne pas arrêter l'ébullition, agitez avec une spatule de fer, et faites bouillir pendant une demi-heure environ. A ce moment puisez un peu du liquide à la surface, et laissez-le s'éclaircir dans un verre; décantez le liquide clair et versez-y de l'eau de chaux : si l'action est finie, la liqueur ne doit pas se troubler. S'il en est autrement, continuez l'ébullition jusqu'à ce qu'un nouvel essai donne ce résultat :

$$KOCO^2 + CaOHO = KOHO + \underbrace{CaOCO^2}_{\text{Insoluble}}.$$

Décantez le liquide total, jetez le résidu solide sur une toile, lavez-le, réunissez tous ces liquides, et évaporez rapidement à siccité dans une bassine en argent.

Lorsque la masse cesse de dégager des vapeurs, coulez-la dans un vase en argent refroidi dans l'eau, et hâtez-vous de l'enfermer dès qu'elle est solidifiée. Cette potasse, dite *à la chaux*, est en plaques blanches; elle renferme, outre une certaine quantité de carbonate, les chlorures, les sulfates, les silicates alcalins qui pouvaient être et qui sont d'ordinaire dans le carbonate du commerce. On la purifie en l'agitant dans un flacon avec son poids d'alcool à 90° : il se forme dans le fond un dépôt des sels que nous venons d'énumérer; au-dessus se

réunit une couche liquide contenant le carbonate dissous dans l'eau de l'alcool; enfin, le liquide supérieur, qui occupe la presque totalité du vase, constitue la solution de potasse dans l'alcool. On la décante, on la distille aux trois quarts, et on évapore aussi rapidement que possible le dernier quart dans une bassine d'argent. A la fin, on chauffe fortement, puis on coule le liquide dans un vase d'argent en retenant avec une spatule une pellicule noire qui résulte de la carbonisation d'un peu de matière organique. On éviterait cette seconde préparation par l'emploi du carbonate pur.

Le plus ordinairement on n'a besoin que d'une dissolution de potasse; dans ce cas il suffit d'agiter la solution de carbonate de potasse avec de la chaux éteinte, et de décanter au bout de quelques jours le liquide clair.

La soude s'obtient de la même façon.

La potasse et la soude se présentent en plaques blanches, opaques, fusibles au-dessous du rouge, que la chaleur ne déshydrate pas. Elles s'échauffent au contact de l'eau en donnant des hydrates cristallisés. L'une et l'autre sont déliquescentes et se changent en carbonates au contact de l'air; mais comme le carbonate de potasse est déliquescent, et que celui de soude est efflorescent, la potasse reste toujours liquide, tandis que la soude se transforme en une matière sèche et blanchâtre.

Le soufre change ces oxydes en sulfures; le chlore en chlorures, et en chlorates ou en hypochlorites. Le charbon les réduit, l'hydrogène ne les attaque pas.

Ils s'unissent à tous les acides, et attaquent la plupart des matières organiques et minérales.

La potasse et la soude pure sont entièrement solubles dans l'eau; leur solution, acidulée par l'acide nitrique, ne précipite ni l'azotate d'argent, ni l'azotate ou le chlorure de barium.

On les emploie pour faire les savons : la potasse donne des savons mous, la soude des savons durs; la lessive des savonniers est une solution concentrée de soude que l'on prépare en agitant 1 p. de carbonate de soude sec avec 0,8 p. de chaux vive et 8 ou 9 p. d'eau.

La potasse, la soude, l'ammoniaque sont des caustiques, c'est-à-dire des irritants. Leurs carbonates, et les sels organiques de ces bases qui se transforment dans l'organisme en carbonates, agissent à petite dose comme *altérants*, ce qui signifie que leur action amène des modifications profondes : on les emploie surtout comme liquéfiants, dissolvants, dans les

calculs vésicaux, la goutte et le rhumatisme. A plus forte dose ils deviennent purgatifs. Administrés d'une façon prolongée, ils amènent un état de faiblesse et de maigreur générale que l'on désigne par le nom de *cachexie alcaline*.

La potasse fondue constitue la pierre à cautères. Elle a l'inconvénient de couler et de produire une escarre qui s'étend. On évite ce grave inconvénient en mélangeant cet alcali à de la chaux; le caustique de Filhos est formé de potasse à la chaux, 100 gr.; chaux vive pulvérisée, 25 gr. La matière coulée en cylindres est conservée dans des tubes de verre contenant de la chaux vive et fermés. On les taille comme des crayons; le tube doit toujours être parfaitement bouché. La poudre de Vienne a le même but; on la prépare en broyant dans un mortier de fer chaud de la potasse et de la chaux vive à poids égaux.

CARBONATE DE POTASSE NEUTRE.

$KOCO^2 = 69,14$.

SYNONYME : potasse.

140. On lessive les cendres des végétaux tant que l'eau passe alcaline; les cendres en contiennent fort peu : aussi ne peut-on fabriquer ce corps que dans les pays recouverts de forêts, comme il y en a encore dans certains points de la Russie, ou en Amérique. On évapore la liqueur et on obtient par la calcination le *salin* ou potasse brute, qui est du carbonate très impur.

Cette source de potasse devient chaque année moins abondante. On retire aujourd'hui beaucoup de potasse des vinasses de betteraves, c'est-à-dire des résidus de la distillation des betteraves fermentées. Jusqu'à ces temps derniers on se contentait de les évaporer à sec et de les calciner. M. Vincent a imaginé une nouvelle méthode qui consiste à soumettre les vinasses concentrées à une distillation méthodique qui fournit, outre la potasse, une grande quantité d'ammoniaque et d'alcool méthylique, ainsi que de la triméthylamine et divers autres corps organiques.

On consomme annuellement 50 millions de kilogr. de potasse, dont,

la cendre de bois fournit environ	20	millions de kilogr.
la vinasse	12	—
le suint des moutons	1	—

On fabrique avec ces produits du carbonate de potasse par le procédé Leblanc (142). L'opération se fait à une température moins haute pour éviter la déperdition de l'alcali par volatilisation ; l'extrême solubilité du carbonate de potasse rend sa séparation plus difficile que celle du carbonate de soude.

Si l'on a besoin de carbonate pur, on calcine dans un creuset en fer de la crème de tartre ($KOHOC^8H^4O^{10}$) : il reste une matière noire, nommée *flux noir*, qui, étant du carbonate de potasse noirci par du charbon, fournit ce sel par un simple traitement à l'eau suivi d'une filtration pour séparer le charbon.

On pourrait aussi calciner 1 p. de crème de tartre et 2 p. de nitre. Le nitre brûle le charbon, et il reste une matière blanche, appelée le *flux blanc*, qui contient toujours un peu d'azotite ou de cyanure alcalin.

Ce sel est déliquescent, fusible au rouge, non décomposable par le feu, fortement alcalin. Pur, il ne précipite pas le nitrate d'argent, le chlorure de barium acidulés, et l'oxalate d'ammoniaque.

Le potassium, la potasse, le cyanure de potassium, le cristal, sont fabriqués avec ce sel.

BICARBONATE DE POTASSE.

$KOHO\ 2CO^2 = 100,14.$

141. Ce sel, peu usité, se prépare en dirigeant un courant de gaz carbonique dans une solution du sel précédent, marquant 1,21 au densimètre. Il forme des cristaux peu solubles, qui dans l'eau bouillante se transforment en sesquicarbonate $2\ KO\ HO\ 3CO^2$, puis en carbonate neutre.

CARBONATE DE SOUDE NEUTRE.

$NaOCO^2 + 10\ HO = 143.$

SYNONYME : soude.

142. Ce sel existe dans la cendre des végétaux marins, et certains genres en fournissent beaucoup; ainsi un *salsola*, nommé vulgairement *barille*, en donne 25 à 30 pour 100. Avant la révolution, nous tirions ce sel des plantes qui croissent sur nos côtes et surtout sur les côtes d'Espagne. Lorsque la France fut en guerre avec les nations étrangères, ce sel nous manqua; un médecin, nommé Leblanc, imagina un procédé de fabrica-

tion qui est encore suivi de nos jours : ce produit est nommé la *soude artificielle*.

On calcine dans un four à reverbère des poids égaux environ de sulfate de soude et de carbonate de chaux, avec un peu plus de la moitié de leur poids de charbon, à une température intermédiaire entre les points de fusion du bronze et de l'argent.

L'acide carbonique fixé sur la soude ne vient pas de la craie, car on obtient d'aussi bonne soude avec la chaux vive qu'avec le carbonate de chaux ; donc le carbonate de chaux se change en chaux,

$$CaOCO^2 + C = CaO + 2\,CO.$$

Le sulfate de soude réagit sur le charbon pour donner de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone :

$$NaOSO^3 + 2C = NaS + 2CO^2.$$
$$NaOSO^3 + 4C = NaS + 4CO.$$

L'acide carbonique provient surtout du foyer, car on n'obtient presque pas de carbonate de soude en opérant dans des creusets.

Le sulfure de sodium est attaqué par l'acide carbonique et par la chaux, et il en résulte du sulfure de calcium et du carbonate de soude :

$$NaS + CaO + CO^2 = NaOCO^2 + CaS.$$

Aujourd'hui l'on remplace le brassage à la main par une agitation mécanique. La sole du four est formée d'un cylindre de fer, doublé de pierres réfractaires, qui tourne dans le plan vertical ; ce cylindre communique d'un côté avec le foyer, et de l'autre avec la cheminée.

On chauffe le mélange tant que des flammèches bleues brûlent à sa surface, puis on l'abandonne à l'air pendant trois à six jours au plus, pour que l'excès de chaux se délite, et on le lessive d'une façon méthodique.

Si l'on évapore les liqueurs jusqu'à 32° Baumé, et qu'on les abandonne au refroidissement, il se forme des cristaux dont la formule est $NaOCO^2 + 10\,HO$; ces cristaux, nommés *cristaux de soude*, contiennent 63 pour 100 d'eau. D'ordinaire, on évapore la liqueur à sec, et l'on obtient alors une matière, appelée le *sel de soude*, qui contient peu d'eau, mais qui renferme toutes les impuretés de la dissolution.

Quand on réfléchit que le principal emploi de l'acide sulfurique est la fabrication du sel de soude, et que tout le soufre de cet acide s'entasse comme résidu fort encombrant à la porte des usines, on comprend qu'il serait doublement avantageux de revivifier le soufre des marcs de soude. Le procédé suivant, dû à M. Mund, donne des résultats avantageux.

Les marcs, après avoir été abandonnés pendant 5 à 6 jours à l'air, sont placés dans des cuves portant un faux fond percé, dans lequel on lance de l'air forcé. On donne trois vents successifs, le premier pendant 12 heures et les deux autres pendant 10 heures. Après chaque action de l'air on lessive le produit oxydé.

Les premières eaux sont très chargées de polysulfures, les autres sont riches surtout en hyposulfites.

On mélange ces eaux, de façon que les dernières soient en excès, dans un grand cuvier portant un agitateur à son centre, et on y fait arriver de l'acide chlorhydrique à 21°.

L'eau devient laiteuse par la précipitation du soufre divisé, qui peut être recueilli.

Ce procédé, perfectionné par M. Schaffner d'Aussig, par M. Mac-Tear de Glascow, est très employé dans les pays étrangers, et à Glascow notamment, dans l'usine Tennant, on traite les charrées de soude qui se sont accumulées depuis un demi-siècle à la porte de cette usine et qui empoisonnaient l'air et les eaux.

Le principal perfectionnement consiste à fabriquer avec la pyrite de l'acide sulfureux qui réagit vers 65° sur les eaux sulfureuses en présence de l'acide chlorhydrique. Le soufre formé est lavé, fondu et coulé en lingots.

Soude à l'ammoniaque. Depuis quelques années, un nouveau procédé entre en lutte sérieuse avec le procédé Leblanc. Des solutions de chlorure de sodium et d'ammoniaque sont soumises à un excès d'acide carbonique : il en résulte du bicarbonate de soude qui se précipite et du chlorhydrate d'ammoniaque qui reste dissous. Le bicarbonate est calciné pour fournir le carbonate neutre, et le chlorhydrate d'ammoniaque est chauffé avec de la chaux pour régénérer l'ammoniaque qui rentre dans la fabrication. Le résidu est donc du chlorure de calcium.

Il faut remonter jusqu'en 1838 pour trouver la première idée d'une application industrielle de cette réaction qui a été brevetée par Harrison Grey Dear et John Hemming, en An-

gleterre, et par Delaunay, en France, et depuis cette époque il y a eu de nombreuses tentatives de réalisation pratique dans les divers pays, dont les principales ont été faites en Angleterre (M. Deacon, M. Gossage), et surtout en France (MM. Schlœsing et Rolland) (1).

L'honneur de la réalisation pratique, économique, revient à M. Solvay.

La pureté rend le sel de soude à l'ammoniaque précieux pour diverses industries, la verrerie, la fabrication de l'outremer, le lavage des tissus fins, etc. Il arrivera à se substituer aux cristaux de soude, car on ne fabrique ceux-ci que parce que le sel de soude, donné par la méthode Leblanc, est toujours impur, et ils ont le très grand inconvénient d'être d'un transport onéreux parce qu'ils contiennent 64 pour 100 d'eau.

La soude Solvay est, au contraire, dans des conditions défavorables pour d'autres industries, la savonnerie, la fabrication de la pâte à papier et la papeterie, la production de la soude caustique, parce que le procédé Leblanc donne des soudes caustiques et qu'il utilise pour ces industries des produits caustiques, obtenus de premier jet, qui ont une faible valeur, tandis qu'il faudra que le fabricant caustifie le sel Solvay pour arriver à l'employer.

Les cristaux de soude sont de beaux prismes rhomboïdaux qui s'effleurissent en perdant de l'eau. Leur réaction est très alcaline; ils sont plus solubles dans l'eau à 36° qu'à toute autre température.

Ce sel sature plus d'acide que le carbonate de potasse et coûte moins cher. Il sert surtout à la fabrication du verre ordinaire, et à la formation de la soude caustique avec laquelle on fait les savons.

On l'emploie à l'extérieur, en bains, à la dose de 125 à 500 grammes.

BICARBONATE DE SOUDE.

$NaO\ HO\ 2\ CO^2 = 84.$

SYNONYME : sel de Vichy.

143. On le prépare dans les fabriques en faisant arriver du gaz carbonique dans une chambre portant des claies sur les-

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XIV, p. 12.

quelles sont des cristaux de carbonate neutre. Dans les pharmacies on peut opérer de la façon suivante. Prenez un vase de grès ou de verre long et étroit, muni d'une ouverture latérale et portant un diaphragme, percé de trous, placé à une certaine distance du fond; placez sur ce diaphragme du carbonate neutre cassé en petits fragments; bouchez ce vase avec un couvercle portant une ouverture, lutez ce couvercle et faites arriver du gaz carbonique par la tubulure. L'eau du carbonate neutre est chassée par l'acide carbonique et tombe dans le fond du vase.

Ce sel est alcalin; il se transforme à partir de 70° en carbonate neutre.

Il est employé pour la préparation des eaux de Seltz sur les tables. Il est le principe des eaux alcalines gazeuses de Vichy et des pastilles de Vichy. On l'administre à la dose de 25 centigrammes à 2 grammes par jour. Il est la base du soda-powder, du soda-water des Anglais.

On trouve en Égypte et dans les Indes, après la saison sèche, des efflorescences qui sont constituées par du sesquicarbonate de soude, $2NaOHO3CO^2$, appelé le *natron*.

144. Essais alcalimétriques. — Le but de ces essais est de faire connaître la quantité d'alcali libre ou carbonaté qui existe dans un mélange.

Le principe de cette méthode, due à Descroizilles, et perfectionnée par Gay-Lussac, est le suivant :

Raisonnons sur la potasse ; tout ce que nous dirons s'appliquera à la soude.

1° La potasse libre et le carbonate de potasse bleuissent le tournesol rouge.

2° L'acide sulfurique attaque ces matières. Tant que l'acide sulfurique n'a pas été ajouté en quantité nécessaire pour s'emparer de toute la potasse, la liqueur colorée par le tournesol est bleue ou possède une teinte vineuse; aussitôt qu'une goutte d'acide sulfurique est mise en excès, la coloration rouge pelure d'oignon apparaît, et la saturation est terminée ou à peine outrepassée.

On nomme titre d'une potasse le nombre de centièmes d'oxyde KO qu'elle contient.

Le calcul des équivalents fait voir que 5^{gr} d'acide SO^3HO saturent $4^{gr},80$ d'oxyde KO.

On pèse 100 grammes d'acide sulfurique récemment bouilli, on les verse dans de l'eau distillée placée dans un vase jaugé

d'un litre; on agite le liquide pour le mélanger, on le laisse refroidir dans un seau d'eau de puits fraîche, et on complète le volume d'un litre avec de l'eau. Ce mélange d'eau et d'acide constitue la liqueur *normale* ou *alcalimétrique*. On enferme cette liqueur dans un flacon à l'émeri. Il est clair que 50^{cc} contiennent 5 gr. d'acide SO^3HO. On en verse 50^{cc} dans une burette graduée divisée en demi-centimètres cubes; le chiffre 0 est en haut, le chiffre 100 est en bas au point où 50^{cc} sont consommés.

D'autre part, on pèse $4^{gr},80$ de la potasse à essayer, ou mieux dix fois plus, $48^{gr},0$ (ce qui permet de vérifier l'essai en en faisant plusieurs). On les place avec de l'eau dans un ballon ou dans une éprouvette d'un demi-litre; on agite, et quand la dissolution est complète on en puise 50^{cc} dans une pipette, et on les verse dans un vase plat disposé sur une feuille de papier blanc.

On colore cette liqueur par 3 ou 4 gouttes de teinture de tournesol, on place à côté un vase semblable contenant la même quantité d'eau et de tournesol et deux gouttes d'acide sulfurique normal, puis on verse l'acide normal dans le premier vase en l'agitant sans cesse.

Il est clair qu'il faudrait 50^{cc}, *c'est-à-dire* 100 *divisions* de la burette, si la potasse était l'oxyde KO pur. Dès lors, s'il en faut 60 divisions, c'est que la potasse renferme 60 pour 100 de KO, c'est-à-dire qu'elle titre 60. S'il en faut 75 ou 48, etc., elle contient 75 ou 48 pour 100 de KO; son titre est 75 ou 48.

On vérifie cet essai par un ou deux autres, en ayant soin de n'ajouter le tournesol que lorsqu'on est sur le point d'atteindre la neutralisation.

Si la potasse contenait des sulfures alcalins, l'essai serait mauvais, parce que les sulfures ont une réaction alcaline au tournesol; on en serait averti par l'odeur d'acide sulfhydrique, et on calcinerait la prise d'essai avec un peu de chlorate de potasse, qui changerait le sulfure en sulfate.

Le même mode d'essai s'applique à la soude : seulement on emploiera $31^{gr},63$, parce que c'est la quantité de soude, NaO, qui sature 50^{gr} SO^3HO.

Dans les fabriques de notre pays on se sert plus généralement encore de la méthode alcalimétrique, telle que l'a donnée Descroizilles, malgré qu'elle n'ait pas, comme la précédente, le précieux avantage de faire connaître immédiatement le titre pondéral de l'alcali. On prend 5 gr. de la potasse, ou de la

soude à essayer, et on fait l'essai comme le précédent avec la même liqueur normale. Si l'on a employé 60 divisions de la burette pour la neutralisation, on dit que le sel est à 60 : cela signifie que 100 kilog. de cette matière contiennent une quantité d'alcali pouvant saturer 60 kilog. d'acide sulfurique à 66°.

Pour connaître la quantité de potasse il suffira de multiplier le nombre de degrés obtenus par $0^{gr},048$, quantité nécessaire pour saturer $0^{gr},05$ d'acide sulfurique à 66° :

$60 \times 0^{gr},048 = 2^{gr},880$ d'oxyde KO contenu dans les 5 gr.
et $2^{k},880 \times 20 = 57^{k},600$ pour 100 kilogr.

On aura la quantité de soude en multipliant le nombre de degrés par $0^{gr},0316$.

Si l'on veut connaître la quantité de carbonate de soude que renferme cette matière, on multipliera le nombre de degrés par $0^{gr},054$.

Les essais alcalimétriques dans les laboratoires se font généralement avec une liqueur titrée d'acide sulfurique contenant 1 équiv. $= 49^{gr}$ d'acide sulfurique monohydraté par litre, ou le dixième, $4^{gr},9$, de cet acide. On titre cette liqueur en en précipitant l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte qu'on pèse.

La difficulté d'avoir de l'acide sulfurique pur le fait souvent remplacer par de l'acide oxalique qui, lorsqu'il a été purifié et abandonné à l'air, a pour composition $C^2O^3 3HO = 63$.

144 *bis*. Souvent on dose un alcali, de l'ammoniaque par exemple (160 *bis*), au moyen de la liqueur alcalimétrique. On en prend un volume connu et en excès, dans lequel on fait rendre l'alcali qu'on veut doser.

Lorsque la saturation est terminée, on détermine, au moyen d'une solution alcaline titrée, ce qui reste d'acide libre non saturé par la base que l'on veut doser. On détermine, d'autre part, la quantité de la liqueur alcaline titrée qui est nécessaire pour saturer le volume de liqueur alcalimétrique sur lequel on a opéré. La différence fait connaître la dose d'alcali cherchée.

La solution alcaline est de la soude, du carbonate de soude, de la baryte, de la chaux, etc.

TABLEAU INDIQUANT LA QUANTITÉ D'ACIDE SULFURIQUE SO^3HO CONTENUE DANS CHAQUE DEGRÉ DE L'ALCALIMÈTRE, LA QUANTITÉ DE SOUDE CAUSTIQUE ET DE CARBONATE DE SOUDE CORRESPONDANT A CHAQUE DEGRÉ, ET LA QUANTITÉ DE SOUDE CAUSTIQUE OU DE CARBONATE DE SOUDE PAR 100 KILOGRAMMES.

Degré alcalimétrique.	Acide sulfurique monohydraté.	Soude caustique (NaO) par degré.	Soude caustique (NaO) par 100 kil.	Carbonate de soude ($NaOCO^2$) par degré.	Carbonate de soude ($NaOCO^2$) par 100 kil.
		gr.	kil.	gr.	kil.
1	0,05	0,03161	0,6322	0,05409	1,0818
50	2,50	1,58050	31,6100	2,70450	54,0900
52	2,60	1,64372	32,8744	2,81268	56,2536
54	2,70	1,70694	34,1388	2,92086	58,4172
56	2,80	1,77016	35,4032	3,02904	60,5808
58	2,90	1,83338	36,6676	3,13722	62,7444
60	3,00	1,89660	37,9320	3,24540	64,9080
62	3,10	1,95982	39,1964	3,35358	67,0716
64	3,20	2,02304	40,4608	3,46176	69,2352
66	3,30	2,08626	41,7252	3,56994	71,3988
68	3,40	2,14948	42,9896	3,67812	73,5624
70	3,50	2,21270	44,2540	3,78630	75,7260
72	3,60	2,27592	45,5184	3,89448	77,8896
74	3,70	2,33914	46,7828	4,00266	80,0532
76	3,80	2,40236	48,0472	4,11084	82,2168
78	3,90	2,46558	49,3116	4,21902	84,3804
80	4,00	2,52880	50,5760	4,32720	86,5440
82	4,10	2,59202	51,8404	4,43538	88,7076
84	4,20	2,65524	53,1048	4,54356	90,8712
86	4,30	2,71846	54,3692	4,65174	93,0348
88	4,40	2,78168	55,6336	4,75992	95,1984
90	4,50	2,84490	56,8980	4,86810	97,3620
92	4,60	2,90812	58,1624	4,97628	99,5256

SULFATE NEUTRE DE SOUDE.

$NaOSO^3 + 10HO = 161.$

SYNONYME : sel de Glauber.

145. Nous avons vu (78) que ce sel est le produit complémentaire de la fabrication de l'acide chlorhydrique.

Il forme de longs prismes droits transparents que l'air effleurit. L'eau le dissout; il est plus soluble à 36 degrés qu'à toute autre température. Sa dissolution dans l'acide chlorhydrique s'accompagne d'une réfrigération intense.

Son principal usage est la fabrication du carbonate de soude. Si le procédé Solvay détrônait le procédé Leblanc, la fabrication du sulfate de soude serait infiniment réduite. Néanmoins comme elle est complémentaire de celle de l'acide chlorhydrique qui est exclusivement produit par ce moyen et qui sert en grandes masses à fabriquer le chlorure de chaux, il serait le résidu de cette fabrication et pourrait servir à produire de la soude par le procédé Leblanc. M. Hargreaves a fait récemment connaître un procédé de fabrication directe du sulfate de soude par l'action de l'acide sulfureux sur le chlorure de sodium chauffé dans de grands cylindres en fonte doublés de briques :

$$S^2O^4 + O^2 + H^2O^2 + 2\,NaCl = S^2Na^2O^8 + 2\,HCl.$$

On l'emploie aussi pour faire les verres communs.

AZOTATE DE SOUDE.

$NaOAzO^5 = 85.$

146. Ce sel appelé *caliché* se trouve en bancs énormes au Chili, au Pérou, et en Bolivie, mélangé à 30 pour 100 environ de terre et à des quantités, petites sans doute, mais exploitables, d'iodure et d'iodate. En 1877 on a exporté plus de 250,000,000 de kilogr.

Ce sel cristallise en beaux rhomboèdres anhydres. Il est un peu déliquescent. Il sert à la fabrication de l'acide nitrique (59.)

AZOTATE DE POTASSE.

$KOAzO^5 = 101,14.$

SYNONYMES : nitre, salpêtre, nitrate de potasse.

147. Les nitrates de soude, de potasse, de chaux et de magnésie, et surtout ces deux derniers, sont très répandus dans la nature, et nous avons analysé (59) les circonstances dans lesquelles ils se forment.

Aujourd'hui le nitre s'obtient en faisant bouillir une dissolution de chlorure de potassium avec de l'azotate de soude.

Quatre sels existent dans la liqueur :

$$KCl,$$
$$NaCl,$$
$$NaOAzO^5,$$
$$KOAzO^5.$$

Le chlorure de sodium jouit de la propriété d'être à peu près aussi soluble à froid qu'à chaud, et de plus il est de ces quatre sels le moins soluble à chaud; dès lors si l'on fait bouillir la solution pour chasser l'eau, le sel qui se précipitera le premier sera le chlorure de sodium. On sépare ce sel pendant l'ébullition au moyen de grandes écumoires, puis lorsqu'il cesse de se précipiter on laisse refroidir. L'azotate de potasse est très soluble à chaud, mais peu soluble à froid :

100 p. d'eau à 0° dissolvent 13 p. de salpêtre.
— 115° — 315 —

Le nitre est le moins soluble des quatre sels à la température ordinaire; dès lors la liqueur, abandonnée au refroidissement, dépose ce sel. On recueille les cristaux, on les purifie par une ou deux nouvelles dissolutions dans l'eau bouillante et par une clarification avec de la colle, et on obtient le nitre raffiné, que l'on fait égoutter et qu'on lave avec de l'eau saturée de nitre pour le débarrasser des dernières traces de chlorure.

Le nitre forme de beaux prismes hexagonaux à saveur fraîche et amère, fondant vers 300°, et se décomposant vers le rouge en oxygène et en azotite de potasse, destructible lui-même à une température plus haute.

Le nitre n'est pas déliquescent, il est très oxydant. Ces propriétés le font employer pour la fabrication de la poudre à tirer et pour l'oxydation de certains corps tels que le bismuth et l'antimoine.

Les azotates alcalins agissent comme diurétiques à dose de 4 à 8 grammes. On administre le nitre en dissolution dans du vin blanc ou dans de l'eau de Seltz. Il a été indiqué aussi, à dose élevée (20, 40 grammes), comme contrastimulant dans le rhumatisme articulaire aigu.

Poudre. — Dans tous les pays on est arrivé à peu près à la même composition pour la poudre. La poudre de guerre française est formée de :

Nitre raffiné	75,0
Soufre en canons pulvérisé	12,5
Charbon de bois léger (*bourdaine*, *fusain*)	12,5
	100,0

Si l'on cherche à quel nombre d'équivalents correspond ce dosage on trouve que c'est sensiblement à

1 équiv. nitre,
1 — soufre,
3 — charbon.

La réaction est très complexe : outre les gaz azote, acide carbonique, oxyde de carbone, il se forme des sulfures, hyposulfite, sulfate, carbonate de potassium.

La poudre prend feu vers 300 degrés. L'eau l'altère en dissolvant le nitre : on doit donc la conserver à l'abri de l'humidité.

CHLORATE DE POTASSE.

$KOClO^5 = 122,5.$

148. On obtenait autrefois ce sel en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse. La réaction est la suivante :

$$6Cl + 6KO = KOClO^5 + 5KCl.$$

Le chlorate se précipite en lames nacrées, et le chlorure de potassium reste en dissolution.

Aujourd'hui on fabrique le chlorate de potasse en dirigeant un courant de chlore dans des vases successifs où arrive, en sens inverse de ce gaz, un lait de chaux.

Il en résulte un mélange de chlorure de calcium et de chlorate de chaux qu'on additionne d'un équivalent de chlorure de potassium. La liqueur, concentrée à 38°, abandonne par refroidissement le chlorate en cristaux.

On le transforme par la chaleur en chlorate de chaux, et on traite celui-ci par du chlorure de potassium, qui forme du chlorure de calcium et du chlorate de potasse.

Il déflagre sur les charbons parce qu'il dégage son oxygène sous l'influence de la chaleur. Il sert à préparer l'oxygène (28). Il entre dans la composition de la pâte des allumettes au phosphore amorphe. Mêlé au soufre, il détone avec violence par le choc du marteau.

Hunt a constaté en 1847 l'influence heureuse du chlorate de potasse dans la gangrène de la bouche. Depuis on l'a employé contre la stomatite ulcéreuse et contre les ulcères atoniques.

Il réussit dans l'angine simple, le muguet, les aphtes, et on l'emploie même contre le croup et l'angine couenneuse.

On l'emploie dans l'industrie des couleurs d'aniline.

EAU DE JAVEL.

149. On donne aujourd'hui ce nom à un mélange de chlorure

de sodium et d'hypochlorite de soude que l'on fabrique pour les blanchisseurs.

On fait une solution de carbonate de soude à 5°; on y dirige un courant de chlore jusqu'à ce que, en prenant le volume d'un dé à coudre de ce liquide, il décolore deux dés de vin. La réaction du chlore est la suivante :

$$2Cl + 2NaO = NaCl + NaOClO.$$

Nous avons donné (83) des détails sur le pouvoir décolorant de ce corps.

SILICATES DE POTASSE ET DE SOUDE.

150. On a vu (118) leur préparation. Les bois et les tissus imprégnés des solutions de ces silicates se carbonisent lorsqu'on y met le feu, mais l'enduit vitreux empêche l'air d'agir sur la substance organique et arrête la combustion.

Si, suivant les indications de M. Kuhlmann, on badigeonne des murailles calcaires avec une solution de silicate de potasse, il se forme du silicate de chaux, qui donne à la pierre une grande résistance. Il est à craindre que le carbonate de potasse, qui reste dans la pierre, ne la rende sujette à la nitrification.

On l'emploie aussi comme véhicule des couleurs dans la peinture sur murailles, sur verre, sur bois, sur porcelaine.

La putréfaction de l'urine, l'altération du lait, la fermentation du moût de raisin, sont entravées par la présence de 2 p. 100 de silicate de soude. Cette substance jouit en ce moment d'une vogue extraordinaire près des médecins pour le traitement des affections purulentes; mais, outre que ce sel, étant caustique, ne doit pas être sans danger, il y a probablement beaucoup d'exagération dans les résultats annoncés.

BORATE DE SOUDE.

SYNONYMES : borax, tinkal.

151. Ce sel se trouve, aux Indes, dans le fond de petits lacs qui se forment pendant la saison des pluies et qui se dessèchent complètement durant la saison chaude.

On exploite au Pérou des bancs de borate de chaux et de soude, *boronatro calcite.*

Cette matière a été trouvée dans ces temps derniers en quantités énormes dans le Névada. Le plus souvent elle a été désa-

grégée et transformée en borate de chaux (*Hayésite*, *Cryptomorphite*) enfoui dans une matière neigeuse qui est en grande partie du borax. Il existe dans cette même contrée un lac (*Borax lake*) qui contient du borax en dissolution et dont le fond est une vase profonde remplie de cristaux de ce sel; son exploitation a cessé depuis qu'on a trouvé les champs de borax dont on vient de parler.

M. Desmazures exploite près de Paris du borate de chaux qui vient de Turquie d'Asie; mais en France on retire surtout le borax de l'acide borique de Toscane (117), que l'on traite par le carbonate de soude : l'acide carbonique se dégage, et le borax cristallise par le refroidissement. Les cristaux qui se décomposent à une température supérieure à 56° sont octaédriques, leur formule est :

$$NaO2BoO^3 + 5\ HO.$$

Ceux qui se forment au-dessous de 56° sont prismatiques; leur formule est :

$$NaO2BoO^3 + 10\ HO.$$

Le borax chauffé se boursoufle en perdant de l'eau, et fond ensuite en un liquide incolore, qui s'étire en fils transparents. Le borax dissout les oxydes en se colorant de nuances variables et souvent caractéristiques.

On s'en sert en analyse dans les essais au chalumeau, et dans l'industrie pour donner de la fusibilité aux faïences fines et au verre. On en saupoudre les métaux que l'on veut souder, afin de dissoudre l'oxyde qui se forme à la surface des parties chauffées.

Il s'emploie pour le traitement des aphtes, du muguet, des engelures.

Le borax possède les propriétés antiseptiques du silicate de soude, mais son action paraît être moins énergique.

PHOSPHATE DE SOUDE.

152. Nous avons vu (86) que le phosphate des os, $3(CaO)PhO^5$, traité par l'acide sulfurique, se change en phosphate acide $CaO\,2HOPhO^5$.

Si l'on fait agir ce sel sur une dissolution de carbonate de soude il se forme un précipité de carbonate de chaux, et une dissolution de phosphate de soude, qui donne par l'évaporation des cristaux dont la formule brute, $2NaOPhO^5 + 25HO$,

doit être écrite $2NaOHOPhO^5 + 24HO$ (131). Ce sel est celui que l'on trouve dans les pharmacies.

Sa saveur est salée; il purge à la dose de 8 à 12 grammes.

SULFURES DE POTASSIUM ET DE SODIUM.

153. **Monosulfure de sodium. Sulfhydrate de soude.**— On fait passer un excès de gaz sulfhydrique lavé dans une solution de soude marquant 1,33 au densimètre ou 36° Baumé. La liqueur sursaturée laisse déposer des cristaux incolores que l'on égoutte sur un entonnoir. On doit les conserver dans des flacons bien bouchés, parce qu'ils se sulfatisent à l'air. Ce sel contient du sulfhydrate de sulfure et du monosulfure.

Il sert à préparer des eaux sulfureuses et des bains de Barrèges artificiels.

Trisulfure de potassium impur, foie de soufre, ou sulfure de potasse. — On mêle dans un mortier

1 kilogr. fleur de soufre,
2 kilogr. carbonate de potasse,

et on fait fondre le mélange au bain de sable dans un matras en verre ou dans un creuset en terre muni de son couvercle. La matière se boursoufle; lorsque cette tuméfaction diminue, on liquéfie complètement la masse, on la laisse refroidir, et on la conserve à l'abri de l'air. Cette matière dissoute dans l'eau constitue le *foie de soufre,* ou *sulfure de potasse liquide.*

En remplaçant dans cette préparation les 2000^{gr} de carbonate de potasse par 1400^{gr} de carbonate de soude desséché, on prépare un trisulfure de sodium impur, appelé *sulfure de soude.*

Pentasulfure de potassium impur.— On fait dissoudre au bain de sable :

1 kilogr. de fleur de soufre dans
3 kilogr. de solution de potasse à 1,32.

Cette solution marque 1,38. Elle contient du pentasulfure mêlé d'hyposulfite dont la présence ne gêne pas la réaction du sulfure.

Le plus ordinairement on remplace dans les hôpitaux les préparations précédentes par celles qui suivent.

On prépare le monosulfure de potassium ou de sodium en calcinant avec du charbon les sulfates de ces métaux. On sé-

pare le sulfure d'avec l'excès de charbon en traitant le mélange par l'eau, qui ne dissout que le sulfure. On évapore ensuite la liqueur rapidement pour que l'action de l'air ne le sulfatise pas.

On emploie souvent le trisulfure alcalin ; pour l'obtenir, on calcine avec une quantité convenable de soufre le mélange de sulfure et de charbon produit dans l'opération précédente. On peut aussi n'employer que la proportion convenable de charbon, et alors on ne reprend pas par l'eau, mais on fond la masse et on la coule.

Les sulfures alcalins sont des stimulants énergiques. Ils produisent une excitation rapide, non seulement à la peau, mais encore sur tout le système respiratoire. Ils ont l'inconvénient d'être caustiques et doués d'une odeur fétide.

Les monosulfures donnent avec les sels de plomb un précipité noir, les polysulfures un précipité rouge brun.

Empoisonnements par les sulfures. — On cite de nombreux accidents arrivés avec les sulfures donnés en bains. Le foie de soufre agit non seulement par lui-même, mais encore parce qu'il fournit de l'hydrogène sulfuré au contact des acides de l'estomac.

Les matières contenues dans l'estomac et les matières vomies sont jaunes verdâtres, elles dégagent l'odeur d'hydrogène sulfuré. Cette odeur ne suffirait pas pour indiquer l'empoisonnement, car il y a des sulfures dans les organes. Après ce premier examen on ajoute aux matières un peu d'eau, puis un acide, comme l'acide acétique; il se dégage alors de l'hydrogène sulfuré, qu'on recueille dans une dissolution de sel de plomb. On pourrait aussi faire bouillir les matières avec l'acide azotique, qui changerait les sulfures en sulfates.

Si l'empoisonnement est ancien, il est difficile de se prononcer, par suite de la production de sulfures aux dépens des sulfates de l'économie.

Contre-poisons : boissons mucilagineuses abondantes, persulfate de fer en solution faible.

CHLORURE DE POTASSIUM. CHLORURE DE SODIUM.

$KCl = 74,64.$ $NaCl = 58,50.$

154. Le chlorure de potassium se retire des varechs, et des résidus de la préparation du sucre et de l'alcool de betteraves.

M. Balard a montré que l'eau de mer de laquelle on a retiré le chlorure de sodium renferme différents sels alcalins, et que l'on peut en extraire notamment du sulfate de soude et du chlorure de potassium. Les procédés imaginés par M. Balard sont exploités dans une saline de la Méditerranée, et ils produiraient actuellement de fortes proportions de ces sels, si on n'avait pas trouvé dans ces années dernières à Stassfurt, en Prusse, des bancs considérables de chlorure de sodium et des divers sels de potasse, de soude et de magnésie qui existent dans l'eau de mer.

On a d'abord exploité le chlorure de sodium à Stassfurt. Le premier trou de sonde fut donné en 1839. Il rencontra le sel à 300 mètres. En 1851 on avait atteint 580 mètres, et on était encore dans la couche de sel. L'extraction du sel gemme commença en 1857.

En 1859 on reconnut que les couches supérieures renferment des sels magnésiens et potassiques, et alors on fit l'étude de ces terrains. L'étage inférieur a 107^m d'épaisseur; il est formé de bancs de sel gemme qui alternent avec des cordons d'*anhydrite* (*sulfate de chaux anhydre*).

Le deuxième étage a $31^m,50$ d'épaisseur. Il présente les mêmes caractères que le précédent, avec cette différence que l'anhydrite est remplacée par un cordon plus épais d'un mélange salin, appelé la *polyhalite,* qui a pour formule

$$2(CaOSO^3) + MgOSO^3 + KOSO^3 + 2HO.$$

Le troisième étage a 28^m d'épaisseur. Il est formé de bancs alternatifs dont voici la nature et la composition moyennes :

Sel marin	65
Kiésérite ($MgOSO^3 + HO$)	17
Chlorure double de potassium et de magnésium..	16
Anhydrite	2

Le quatrième étage a $20^m,50$ d'épaisseur. Il contient surtout un chlorure double de potassium et de magnésium, dont la formule est $KCl\ 2MgCl + 2HO$, appelé la *carnallite.* Cet étage est formé en moyenne de :

Carnallite	55
Sel marin	25
Kiésérite	16
Chlorure de magnésium hydraté...	4

On a encore trouvé dans ces dépôts :

La *sylvine*, chlorure de potassium; la *kaïnite*, formée des sulfates de potasse et de magnésie mélangés aux chlorures correspondants; la *tachydrite*, $CaCl + 2MgCl + 2HO$; la *boracite*, $2MgO\ 4BoO^3$.

La régularité de ces couches, leur superposition suivant l'ordre de solubilité des sels, leur groupement d'après leurs affinités, tout prouve que ces sels étaient dissous, que l'eau s'est évaporée et desséchée lentement, et par suite que ces dépôts se sont formés au sein des eaux.

L'importance de ces gisements est considérable, parce que la culture de la betterave, du trèfle, etc., enlève chaque année à la terre des quantités énormes de potasse, et qu'une partie seulement de cet alcali revient au sol, car nous avons dit, en commençant cet article, que l'industrie va chercher le chlorure de potassium dans les résidus de la fabrication du sucre de betterave. Or, il est constaté d'une part que les betteraves pauvres en potasse sont pauvres en sucre, et d'autre part que les sels de potasse augmentent le rendement du trèfle, des betteraves et des pommes de terre, et donnent des produits dans lesquels ne se développe pas de maladie.

Nous conclurons de là que non seulement il ne faut pas enlever de la potasse à l'agriculture, mais qu'il faut lui en fournir. La découverte des mines de Stassfurt est également un fait capital pour l'industrie, qui a besoin de potasse pour fabriquer l'alun, le chlorate et l'azotate de potasse.

Le chlorure de sodium cristallise en cubes comme le sel précédent, et ces cristaux s'accolent de façon à donner des pyramides creuses que l'on appelle *trémies*.

Le chlorure de sodium décrépite, puis il fond quand on le chauffe; il est même susceptible de se volatiliser. Il attaque la silice au rouge en présence de l'eau, et l'on tire parti de cette propriété pour faire un vernis sur certaines poteries en jetant du sel dans les fours où elles cuisent.

Il n'est pas déliquescent par lui-même; le sel qui se mouille à l'air doit cette propriété aux sels magnésiens qu'il renferme souvent.

On l'extrait soit des bancs de sel gemme, soit de l'eau de la mer. Les principaux gisements de sels sont à Wielicza, en Pologne, à Stassfurt, en Prusse, dans l'est de la France, et à Cardona, en Espagne. On l'exploite par puits et galeries quand il est pur, ou en faisant couler de l'eau dans la mine lorsqu'il est impur : l'eau chargée de sel remonte presque à la

surface du sol, et une pompe suffit pour terminer l'ascension.

L'eau de l'Océan renferme environ 2,6 pour 100 de sel. Dans les pays chauds, et dans les pays tempérés comme le nôtre, on amène l'eau de mer, au moyen de vannes, dans un réservoir parfaitement glaisé, où elle se débarrasse des principales impuretés; puis elle est conduite par une pente faible dans des bassins successifs, imperméables aussi, où elle est en couches de plus en plus minces. L'évaporation y est très active sous l'influence du soleil et du vent : dans les premiers se dépose du carbonate et du sulfate de chaux; l'eau n'est amenée dans les derniers, appelés *tables salantes*, que lorsqu'elle pèse 25° Baumé. Le sel se dépose sur le sol glaisé; on l'enlève chaque jour, et on continue jusqu'à ce que l'eau marque 30°. On rejette alors ces eaux à la mer, à moins qu'on ne se propose d'en tirer les sels potassiques et magnésiens.

Dans les pays très froids on amène l'eau dans des bassins, et on rejette à la mer les couches successives de glace qui se forment : l'expérience montre que la glace produite par une eau saline est formée d'eau presque pure. On arrive donc à concentrer ainsi le sel dans l'eau par le froid, puis on termine l'évaporation en soumettant l'eau très réduite à l'action du feu.

BROMURE DE POTASSIUM.	IODURE DE POTASSIUM.
$KBr = 120,14$.	$KI = 106,14$.

155. Ces deux sels cristallisent en cubes comme les précédents.

Le bromure de potassium et surtout l'iodure de potassium jouent un rôle important en médecine.

Pour préparer ce dernier on agite de l'iode avec une solution de potasse caustique à 30°, jusqu'à ce que la liqueur cesse de se décolorer, puis on ajoute alors un peu de potasse pour enlever l'iode en excès :

$$6\,I + 6\,KO = KIO^5 + 5\,KI.$$

On évapore la liqueur à sec, et on la chauffe dans une bassine en fer jusqu'à fusion tranquille. On dissout la masse dans cinq fois son poids d'eau, on filtre la solution, et on l'évapore au bain de sable jusqu'à la cristallisation. La calcination a pour but de décomposer l'iodate de potasse, de sorte que tout l'iode est transformé en iodure de potassium.

Autrefois on préparait l'iodure de potassium en agitant de l'iode avec du fer en présence de l'eau, puis on décomposait l'iodure de fer par du carbonate de potasse. Il se fait dans ce cas une dissolution d'iodure de potassium et un précipité de carbonate de fer, que l'on sépare par filtration.

Ce sel est incolore et anhydre, 100 p. d'eau en dissolvent 143 parties; la solution est rapide. L'alcool en dissout près du cinquième de son propre poids. L'iodure de potassium est susceptible de dissoudre d'assez fortes proportions d'iode en se colorant en brun foncé.

On reconnaîtra la présence du chlorure dans ce sel en versant du nitrate d'argent dans la solution, puis de l'ammoniaque : le chlorure d'argent se dissoudra. On filtrera et on ajoutera un excès d'acide nitrique dans la liqueur; s'il y avait un chlorure, on aurait un précipité blanc.

L'iodure de potassium contiendra du carbonate de potasse si en l'agitant avec un excès d'alcool il se forme une liqueur épaisse au-dessous de la solution alcoolique : ce liquide est une solution de carbonate de potasse dans l'eau de l'alcool. L'iodure du commerce en renferme 4 à 5 pour 100.

Pour reconnaître si l'iodure de potassium contient de l'iodate on ajoute à la solution quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité d'iode si les deux sels sont en présence, il ne s'en produit pas s'il n'existe qu'un des deux composés. L'iodure de potassium contenant de l'iodate fuse sur les charbons ardents; l'iodate ne se dissout pas dans l'alcool.

Les iodures et les bromures sont, comme l'iode et le brome, des agents altérants et caustiques.

Pour reconnaître de petites quantités de bromure et d'iodure, on fait tomber dans la liqueur une petite quantité de chloroforme ou de sulfure de carbone et quelques gouttes d'eau de chlore, ou d'eau de Javel mêlée à une goutte d'acide chlorhydrique : l'iode colore en pourpre le chloroforme ou le sulfure. Si on augmente la dose de chlore, l'iode est oxydé et le brôme donne au chloroforme une teinte jaune.

On emploie l'iodure de potassium sous une foule de formes.

On fait encore des solutions rubéfiantes avec de l'iodure de potassium mêlé d'iode, et même on traite certains ulcères de mauvaise nature par une solution renfermant de l'iode dans l'iodure.

156. Action de l'iodure de potassium sur l'économie.

— Son emploi pour le traitement des affections saturnines et mercurielles. — Nous allons donner un résumé rapide du remarquable travail de M. Melsens sur l'iodure de potassium.

L'iodure de potassium ne présente par lui-même aucun danger, contrairement à l'opinion générale. Lorsqu'on fait usage de fortes doses de ce sel il arrive quelquefois un amaigrissement passager, un malaise général; mais ces effets disparaissent après la cessation de l'emploi du sel. Un chien a supporté l'iodure de potassium à la dose de 4 gr. par jour pendant un mois sans qu'il en soit résulté d'inconvénient. Cette innocuité n'existe pas dans les deux circonstances suivantes :

1° Lorsque ce sel renferme de l'iodate de potasse, celui-ci agit avec violence sur l'économie. A l'autopsie on ne trouve plus d'iodate, mais de l'iodure. L'urine d'un animal auquel on donne de l'iodate n'en renferme pas davantage, mais elle est fortement chargée d'iodure. Le pharmacien doit donc veiller avec le plus grand soin à ce que l'iodure de potassium ne renferme pas d'iodate, et il atteindra ce but en le fondant avec un peu de limaille de fer ou en le maintenant à l'état de fusion pendant quelque temps, et en conservant la solution avec une faible quantité de bicarbonate de soude de façon à le rendre légèrement alcalin et à éviter sa coloration en jaune.

2° L'iodure de potassium produit une action énergique et même toxique sur l'économie si la personne à qui on l'administre a été soumise à une médication mercurielle ou se trouve sous le coup d'une intoxication chronique par le plomb. Ce fait est la base de ses effets curatifs dans le traitement des affections mercurielles et saturnines et des accidents consécutifs de la syphilis.

Il est reconnu que les traitements mercuriels peuvent laisser du mercure dans le corps pendant plusieurs années; or si l'on administre *sans précaution* de l'iodure de potassium à une personne dont le corps contient du mercure, ce mercure devient soluble et tend à s'éliminer, mais alors il agit avec violence et peut produire un empoisonnement. Il en serait de même si la personne était sous l'influence d'une intoxication lente par le plomb. Si, au contraire, on l'administre d'abord à très petite dose en la forçant peu à peu, le mercure ou le plomb s'éliminent peu à peu par les urines, et la guérison est certaine.

M. Melsens a établi sur ces faits une théorie pour le traite-

ment des maladies métalliques : *rendre solubles les composés et faciliter l'excrétion en les associant à un corps qu'elle puisse éliminer avec la plus grande facilité.*

Les chlorures, les bromures et les iodures alcalins sont au premier rang de ces corps, parce qu'ils s'éliminent avec une grande abondance par les urines ; ils lavent le corps en entraînant au dehors le composé métallique qui s'y est fixé. Cette médication est donc l'inverse de celle qu'on emploie d'ordinaire lorsqu'on donne un contre-poison : on cherche un corps qui rende le poison insoluble; tandis que dans la méthode de M. Melsens on rend soluble l'agent toxique qui s'est concentré dans l'économie et on l'entraîne au dehors.

M. Melsens a fait une grande quantité d'expériences, et on en a réalisé une foule dans les mines de mercure à Idria, à Almaden. M. Melsens conclut en disant :

« Les faits que j'ai observés me permettent d'affirmer que l'iodure de potassium amène toujours et avec certitude une amélioration notable, et ils m'ont conduit à admettre qu'aucun cas n'est assez grave pour que l'iodure de potassium ne parvienne pas à le guérir tant qu'il s'agit du tremblement mercuriel, pourvu que le malade veuille continuer à prendre l'iodure assez longtemps. Quant aux maladies chroniques dues aux intoxications par le plomb, elles sont plus longues et plus difficiles à guérir, et après plusieurs mois de traitement on trouve encore du plomb dans les urines. »

La base du traitement est le chlorure et surtout l'iodure de potassium. On peut les prendre en tisane, dans l'eau, dans de la bière non acide. Un régime spécial n'est pas nécessaire et le traitement n'oblige pas à quitter le travail.

Suivant M. Melsens, l'iodure de potassium administré dans les accidents consécutifs de la syphilis n'agit pas sur le virus syphilitique; en un mot, ce n'est pas un antisyphilitique. Ces accidents sont dus au mercure; ils constituent, en réalité, non pas une maladie syphilitique, mais une maladie mercurielle, et l'iodure de potassium enlève le mercure, source de la maladie. Ce sel remplit alors un double but : il dissout le mercure fixé dans l'économie, et par suite il agit comme le mercure, c'est-à-dire à la façon d'un antisyphilitique; puis il entraîne le mercure hors de l'économie, et il guérit la maladie mercurielle.

Le bromure de potassium est employé dans beaucoup d'affections, et notamment pour le traitement des maladies nerveuses. On le prépare avec le brome et la potasse par un pro-

cédé analogue à celui que nous venons de donner pour l'iodure.

CYANURE DE POTASSIUM, KCy.

157. On pulvérise du prussiate jaune de potasse desséché, puis on le chauffe modérément, enfin on le porté au rouge dans un creuset en fer. On retire le creuset du feu lorsque la matière ne dégage plus de gaz, et on l'épuise par l'alcool bouillant : le cyanure de potassium se dissout, et il reste un résidu noir, formé de carbure de fer et de charbon.

On le prépare plus économiquement en fondant au rouge dans un creuset de fer un mélange de 3 p. de carbonate de potasse et de 8 p. de cyanure jaune. Le fer se précipite au fond du creuset, et le cyanure de potassium prend l'état liquide; on le décante. Dans ce cas il contient toujours une certaine quantité de cyanate alcalin.

Le cyanure de potassium se présente en plaques blanches ressemblant à la potasse. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il s'altère en présence de l'air, et répand l'odeur d'acide prussique; il contient alors du carbonate de potasse, et il devient incomplètement soluble dans l'alcool. On l'emploie en potion, en sirop et mieux en simple solution. Il est usité dans les mêmes cas que l'acide cyanhydrique, c'est-à-dire pour combattre les affections nerveuses.

Beaucoup de médecins ont l'habitude, lorsqu'ils ordonnent le cyanure de potassium, d'indiquer de le dissoudre dans l'eau de laurier-cerise, en vue probablement d'accroître l'action du médicament. Dans ce cas la liqueur se trouble peu de temps après sa préparation, et dépose une substance jaune (*benzoïne*). L'expérience a montré que la proportion d'acide cyanhydrique décroît au fur et à mesure de la précipitation de ce corps; que les solutions faites avec l'eau de laurier-cerise s'appauvrissent plus vite que celles qu'on a préparées avec de l'eau pure, et que les premières solutions s'enrichissent beaucoup plus vite que les secondes en ammoniaque, dont l'azote provient de l'acide cyanhydrique. Ainsi l'eau de laurier-cerise favorise la décomposition du cyanure de potassium, et ne doit pas être employée comme véhicule de ce sel.

158. **Caractères des sels de potasse et de soude.** — Pour reconnaître la potasse dans une liqueur on commence par faire une solution très concentrée du sel, parce qu'aucun composé salin de cè métal n'est insoluble.

On verse dans cette solution :

de l'acide perchlorique : précipité blanc cristallin ;
— tartrique — —
du sulfate d'alumine — —

Ces précipités ne se produisent souvent que par l'agitation vive de la liqueur.

Le meilleur moyen consiste à verser dans la liqueur une solution de bichlorure de platine. Il se forme par l'agitation un précipité jaune qui est un chlorure double, $KCl\ PtCl^2$, un peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool (160 *bis*).

L'embarras est tout à fait grand lorsqu'il s'agit de reconnaître la soude. On ne connaît qu'un réactif, fort difficile à préparer, rapidement altérable, qui précipite cet alcali et ne précipite pas la potasse : c'est le biméta-antimoniate de potasse (M. Frémy) (101).

159. **Empoisonnements par la potasse et ses composés.** — L'action des alcalis caustiques sur l'organisme a la plus grande analogie avec celle des acides ; ce sont, comme eux, des substances corrosives. Nous renvoyons pour les symptômes et les lésions à ce que nous avons dit (71). Les lésions sont plus étendues que dans le cas des acides ; les parois entières de l'estomac sont corrodées, ramollies, dissoutes.

Il est difficile de constater la présence des alcalis à l'état de liberté dans les matières vomies ou dans les viscères, à moins que l'on n'opère immédiatement après l'empoisonnement et qu'on ne les ait enfermées aussitôt dans des vases bouchés, parce que ces corps se carbonatent dans l'air.

Pour rechercher les alcalis on coupe l'estomac, les intestins en menus morceaux, et on les met en macération dans un flacon bouché, avec de l'eau distillée bouillie. Au bout de douze heures la masse est exprimée dans un linge, puis lavée, et le liquide est filtré. Ce liquide bleuit énergiquement le papier rouge de tournesol. On le divise en deux parties égales. Dans la première moitié on verse un excès de chlorure de barium, qui précipite tout le carbonate alcalin :

$$KOCO^2 + BaCl = BaOCO^2 + KCl.$$

On filtre le mélange ; s'il y a de l'alcali caustique la liqueur filtrée est fortement alcaline, par suite de la baryte formée ; on en prend le titre alcalimétrique. On fait un essai alcalimé-

trique avec l'autre moitié du liquide; ce qui donne la quantité d'alcali libre et carbonaté.

L'eau de Javel, qui est entre les mains de tous les blanchisseurs, est la cause d'une foule d'empoisonnements et de suicides; 150 à 200 grammes suffisent pour causer la mort.

A l'autopsie des personnes empoisonnées par les chlorures décolorants on observe les caractères des empoisonnements par les alcalis et même par l'acide chlorhydrique. L'estomac exhale l'odeur du chlore si l'empoisonnement est récent. On peut alors traiter les matières suspectes par l'eau, et faire l'essai chlorométrique de ce liquide.

Si l'empoisonnement est ancien les hypochlorites sont détruits, et il ne reste plus que des chlorures alcalins. S'il s'agit, et c'est le cas ordinaire, du composé sodique, on ne peut pas se contenter d'y chercher le chlorure de sodium, car ce sel se rencontre dans l'économie animale; il faut doser le chlore, et faire un essai comparatif sur des organes d'animaux, ou comparer la quantité trouvée à celle qui existe dans l'homme à l'état normal.

Le nitrate de potasse, administré par erreur au lieu du sulfate de soude ou du sulfate de magnésie, a causé plusieurs fois des empoisonnements accidentels; 8 à 12 grammes, suivant Orfila, 25 à 30 grammes d'après d'autres expérimentateurs, sont nécessaires pour amener la mort.

Pour reconnaître la présence de ce sel on traite par l'eau distillée les matières vomies, les liquides de l'estomac ou les organes coupés en morceaux. Si la liqueur est trop fortement chargée de substances animales, on peut les séparer en partie par le dialyseur, puis on évapore la solution, qui donne des cristaux de nitre. On essaye sur la solution ou sur les cristaux les caractères des nitrates (61).

SELS AMMONIACAUX.

160. Ces sels se retirent aujourd'hui des eaux d'épuration du gaz et des eaux vannes qui proviennent de la vidange des fosses dans les grandes villes.

Ces liquides sont chauffés dans des vases en fer avec de la chaux, et les vapeurs, condensées dans des serpentins, sont recueillies dans des bacs renfermant des solutions d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. Si l'on a saturé par l'acide sulfurique, on évapore les solutions saturées jusqu'à cristallisa-

tion; et on les fait cristalliser une seconde fois pour débarrasser les cristaux de diverses matières noires. Si l'on a fait la saturation par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on sublime le sel dans des fioles en verre ou mieux dans des chaudières hémisphériques en fonte, formées de deux parties réunies par des clavettes. Le sel est placé dans l'hémisphère inférieur, la chaleur le sublime dans l'autre. Après le refroidissement on sépare les hémisphères et on enlève le pain condensé dans la partie supérieure.

SULFATE D'AMMONIAQUE.

$AzH^3HO\ SO^3 = AzH^4OSO^3 = 66.$

Ce sel est isomorphe avec le sulfate de potasse, fusible à 140° et décomposable au-dessus de 180°.

On l'emploie pour fabriquer l'alun et le carbonate d'ammoniaque. On le fait entrer dans certains engrais artificiels.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.

AzH^3HCl ou $AzH^4Cl = 53,5.$

SYNONYME : sel ammoniac.

Nous venons de voir comment on peut préparer ce sel directement avec les eaux ammoniacales. Souvent on le fabrique en chauffant dans un des appareils de sublimation décrits plus haut un mélange de chlorure de sodium et de sulfate d'ammoniaque. La réaction s'exprime par l'égalité suivante :

$$AzH^4OSO^3 + NaCl = \underbrace{AzH^4Cl}_{\text{volatil.}} + \underbrace{NaOSO^3}_{\text{fixe.}}$$

Il possède la saveur du sel ordinaire; il cristallise en cubes comme lui, et il est isomorphe avec ce sel et avec le chlorure de potassium. Il se dissout dans son poids d'eau bouillante et dans deux fois et demie son poids d'eau froide.

La chaleur le volatilise avant de le fondre. Il forme avec le chlorure de platine un chlorure double $PtCl^2 + AzH^4Cl$ jaune, peu soluble dans l'eau.

Ce sel nous a servi à préparer l'ammoniaque. On l'emploie pour la soudure des métaux : l'union des métaux ne peut avoir lieu que si leur surface est parfaitement décapée; or si l'on saupoudre les surfaces à souder avec ce sel, les oxydes sont

changés en chlorures, qui, étant volatils, laissent le métal parfaitement décapé.

Ce sel agit comme stimulant à l'intérieur. A l'extérieur il est résolutif et sédatif.

L'*azotate d'ammoniaque* nous a permis de préparer le protoxyde d'azote (55).

Le *phosphate d'ammoniaque* calciné (90) fournit l'acide métaphosphorique.

Si l'on met le feu à de la gaze ou à toute autre étoffe imprégnée d'une solution de ce sel, elle se charbonne, mais l'acide phosphorique mis en liberté arrête la propagation du feu.

Le *sulphydrate d'ammoniaque* est un réactif très usité pour la séparation des métaux. On obtient sa dissolution en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à refus dans une solution d'ammoniaque, et en ajoutant ensuite à la liqueur autant d'ammoniaque qu'elle en renferme déjà.

Carbonates d'ammoniaque. — Le seul usité est le sesqui-carbonate $2\,AzH^4OHO\,3\,CO^2$, que l'on prépare en chauffant dans l'appareil distillatoire un mélange de carbonate de chaux et de sel ammoniac. Une partie de l'ammoniaque se dégage :

$$3(CaOCO^2) + 3AzH^4Cl = 3CaCl + AzH^3 + 2AzH^4OHO3CO^2.$$

Ce sel, appelé quelquefois *sous-carbonate d'ammoniaque, sel volatil anglais*, dégage de l'ammoniaque, et se change en bicarbonate à la température ordinaire ; il a perdu alors sa transparence. Dans l'eau chaude il se transforme en carbonate neutre.

Ce sel, enfermé dans un flacon avec quelques gouttes d'une essence, constitue le sel volatil anglais, qui produit un dégagement léger et permanent d'ammoniaque.

Les gouttes céphaliques anglaises, l'huile de Sylvius en contiennent. C'est un agent énergique, que l'on administre dans les cas où l'ammoniaque est employée avec succès.

Caractères des sels ammoniacaux. — Ils précipitent, comme les sels de potasse et dans les mêmes conditions, par le sulfate d'alumine, l'acide tartrique et le bichlorure de platine. Le chlorure $PtCl^2AzH^4Cl$ est jaune et insoluble dans l'eau fortement alcoolique. Il sert à doser l'ammoniaque, et l'on opère exactement comme pour la potasse (160 *bis*) ; seulement le produit de la calcination est du platine métallique.

On verse de l'iodure de potassium dans une solution de sublimé corrosif jusqu'à ce que le précipité rouge, d'abord formé, se soit dissous ; puis on y ajoute un excès de potasse. Des traces

d'ammoniaque à l'état libre ou salin donnent une coloration rouge brun, qui devient un précipité abondant de couleur rousse s'il y a davantage d'ammoniaque : c'est de l'iodure de tétramercurammonium (*Nessler*).

160 *bis*. **Dosage des alcalis.** — Soit une matière contenant de l'alumine, de l'oxyde de fer, de la magnésie, de la chaux, de l'acide phosphorique, de la silice et les trois alcalis. On en traite un poids connu 2^{gr} à 5^{gr}, dans une capsule de porcelaine ou de platine, par un excès d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, et on évapore lentement à sec. On reprend par de l'eau acidulée, puis on recueille la silice sur un filtre qu'on lave et incinère.

On ajoute de l'eau de baryte à la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit alcaline, et on filtre pour séparer les oxydes insolubles et l'acide phosphorique (1). On porte le liquide à l'ébullition; on y fait passer un courant d'acide carbonique prolongé, pour précipiter la baryte. On porte à l'ébullition pour chasser l'excès d'acide carbonique qui maintiendrait en dissolution une certaine quantité de baryte, et on filtre.

Les liqueurs, saturées par l'acide chlorhydrique, sont évaporées à sec dans une capsule de porcelaine à bec de faibles dimensions, et le résidu est chauffé jusqu'à fusion puis pesé. Il consiste en chlorure de potassium et de sodium.

On les dissout dans un peu d'eau, on y ajoute du chlorure de platine jusqu'à ce que la liqueur reste colorée, et on évapore à sec au bain-marie. On mouille les cristaux avec quelques gouttes d'eau, puis on ajoute un mélange d'alcool et d'éther contenant environ 4 vol. du premier pour 1 vol. du second. Quand au bout de 4 ou 5 heures, le liquide est bien éclairci, on le décante dans un verre à expérience et on lave les cristaux 3 ou 4 fois avec l'alcool éthéré tant que la liqueur est colorée. S'il s'était déposé quelques cristaux dans le fond du verre on les reverserait dans la capsule après décantation. La capsule est pesée de nouveau après dessiccation à 100° : on aura le poids du chlorure de potassium en multipliant celui du chlorure double par 0,305.

S'il y avait de l'ammoniaque, ce corps aurait été chassé lors de la fusion des chlorures, et il faut porter le vase à la température de cette fusion parce que, s'il restait de l'ammoniaque,

(1) Voir leur dosage (166, 171, 194 *bis*).

ce corps se précipiterait à l'état de $PtCl^2AzH^4Cl$ avec le $PtCl^2$ KCl.

On doserait l'ammoniaque à part en chauffant la matière dans un ballon avec un peu de lessive de soude. On met d'abord dans le ballon le sel ammoniacal, puis on y fait tomber l'alcali par un tube latéral qu'on peut boucher avec une pince. On chauffe; l'ammoniaque se dégage par un autre tube qui plonge dans un volume connu d'acide titré. Quand le dégagement a cessé on insuffle par le premier tube de l'air qui chasse l'ammoniaque restant dans le vase, et le force à passer dans la liqueur titrée.

Un essai acidimétrique (144) fera connaître la quantité d'ammoniaque.

Pour doser la soude on évapore les liqueurs alcooliques, on calcine le résidu, on le reprend par l'eau et on jette sur un filtre pour séparer le platine du chlorure, $PtCl^2$, mis en excès. On lave le filtre et on évapore la liqueur à sec avec un léger excès d'acide sulfurique, dans la capsule de platine, puis on fond le sulfate de soude pour le peser.

A côté de ces métaux s'en placent deux autres qui ont été découverts par la méthode d'analyse spectrale dûe à MM. Kirchoff et Bunsen : le *rubidium* retiré du lépidolithe de Saxe; le *cæsium* découvert dans les eaux mères des salines de Durckheim.

MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

Barium Ba = 68,5. Strontium Sr = 43,7. Calcium Ca = 20.

161. Ces métaux sont caractérisés :

Par leur facile oxydation,

Par l'existence de deux oxydes, MO, MO^2,

Par la non-réductibilité de ces oxydes par le charbon.

La baryte relie les métaux alcalins aux deux autres : la solubilité des trois protoxydes, la baryte, la strontiane et la chaux, va décroissant du premier au dernier; le carbonate de baryte est indécomposable comme ceux des alcalis, le carbonate de strontiane est destructible à une haute température, le carbonate de chaux est plus facilement décomposable.

La chaux relie la baryte et la strontiane à la magnésie, au protoxyde de fer, à l'oxyde de zinc et au protoxyde de manga-

nèse. Ainsi, le carbonate de chaux est susceptible de cristalliser sous deux formes incompatibles : l'une d'elles, l'aragonite, est isomorphe avec les carbonates de baryte (withérite) et de strontiane (strontianite) l'autre, le spath d'Islande cristallisé en rhomboèdres, est isomorphe avec les carbonates de magnésie, de zinc et de manganèse.

Baryte et composés. — La baryte BaO se prépare en calcinant lentement l'azotate de baryte dans un creuset de terre ou de porcelaine; ce sel fond, puis se change en une masse spongieuse grise. La baryte est violemment attaquée par l'eau et par les acides; la solution aqueuse, appelée *eau de baryte*, est fort alcaline et très caustique, et elle donne des sels neutres au tournesol.

La baryte, chauffée dans l'oxygène ou dans l'air vers 350°, fixe un équivalent d'oxygène. Le bioxyde formé se détruit à une température plus haute. Ce bioxyde de barium est facilement réduit par l'hydrogène à l'état de baryte; c'est un corps oxydant énergique (43).

Le sulfate de baryte (*spath pesant*, *barytine*) a une densité de 4,4. 200000 p. d'eau n'en dissolvent pas 1 p.; il est également insoluble dans les acides.

Ce sel se rencontre en Auvergne; son poids et sa blancheur le font employer pour donner du poids aux céruses, mais il n'en a pas le pouvoir couvrant.

Ce sel, chauffé au rouge avec un excès de charbon dans un creuset, fournit un résidu charbonneux de sulfure de barium. Si l'on épuise cette matière par de l'eau chaude, et qu'après avoir filtré la liqueur on y verse de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique, on obtient une dissolution d'azotate de baryte ou de chlorure de barium. L'évaporation des solutions fournira ces sels en cristaux.

Les sels de baryte sont vénéneux. Leur action se porte principalement sur le système nerveux, et les symptômes présentent de l'analogie avec ceux que fournissent les narcotiques.

La *strontiane* et ses sels ont la plus grande analogie avec la baryte et ses composés.

CALCIUM ET COMPOSÉS.

162. **Emploi des sels de chaux en thérapeutique.** — Nos os, nos humeurs, nos tissus renferment de la chaux, qui est

puisée dans les aliments. Si, pour une cause ou une autre, les sels calcaires viennent à manquer à notre alimentation, il est nécessaire de les administrer en médicaments. Les yeux d'écrevisse, autrefois usités, avaient pour but de faire pénétrer dans l'organisme du carbonate de chaux, que l'on administre directement aujourd'hui, à l'état de craie précipitée et lavée, contre les aigreurs d'estomac.

L'eau de chaux a été employée avec succès par Trousseau dans les diarrhées qui accompagnent la dentition des enfants.

Le saccharate de chaux remplace l'eau de chaux avec avantage.

Diverses poudres au phosphate de chaux sont employées comme reconstituantes. La meilleure préparation de phosphate de chaux est la décoction blanche, qui est formée d'eau sucrée et gommée contenant de la mie de pain et du phosphate de chaux précipité.

L'eau de chaux agitée avec de l'huile d'amande douce forme le liniment oléo-calcaire, excellent dans les cas de brûlure.

La chaux, CaO, est une base amorphe infusible. On tire parti de cette infusibilité pour produire la lumière de Drummond.

La chaux plongée dans l'eau en absorbe une forte proportion, et redevient sèche. Peu à peu cette chaux se fendille, s'échauffe au point de dégager des vapeurs d'eau très abondantes, et se réduit en poudre fine. Plus la chaux est pure, et mieux elle est attaquée par l'eau, plus aussi la poudre obtenue est volumineuse : on dit alors que la chaux est *grasse*, qu'elle *foisonne* dans l'eau; et cette opération s'appelle *éteindre* de la chaux, ou encore changer la chaux *vive* en chaux *éteinte*. La chaux éteinte mise avec l'eau forme une bouillie que l'on nomme le *lait* de chaux, et celui-ci est susceptible de se dissoudre dans l'eau pour donner *l'eau de chaux*. Si l'on veut avoir de l'eau de chaux débarrassée de sels solubles étrangers, il faut commencer par agiter la chaux éteinte avec 30 ou 40 fois son poids d'eau et jeter celle-ci.

La chaux présente une exception à la règle des solubilités :

il faut	800 p. d'eau	pour dissoudre	1 p. de chaux	à	15°
et	1200	—	—	—	100°.

L'eau de chaux bleuit le tournesol et se recouvre dans l'air d'une croûte blanche de carbonate de chaux.

Lorsque la chaux est impure, elle s'éteint mal et foisonne peu; on dit qu'elle est *maigre*.

La chaux s'emploie pour faire les mortiers, pour déféquer les jus sucrés dans la fabrication du sucre, pour épiler les peaux dans la tannerie, pour préparer le chlorure de chaux, la potasse, la soude et l'ammoniaque.

CARBONATE DE CHAUX.

$CaOCO^2 = 50$.

163. Les minéralogistes ont décrit plus de 150 variétés naturelles de ce sel. Toutes se ramènent soit à la forme rhomboédrique, soit au système rhombique : c'est donc un corps dimorphe. On le rencontre en rhomboèdres parfaits et transparents : c'est le *spath d'Islande*, ou en dérivés du prisme droit à base rectangulaire, c'est l'*aragonite*.

Le spath a pour densité 2,7, l'aragonite, 2,9. Si l'on précipite à froid du carbonate de chaux en versant une solution de carbonate de soude dans un sel de chaux, on obtient des cristaux rhomboédriques. La liqueur est-elle chaude, les cristaux ont la forme de l'aragonite. Enfin, si l'on porte au rouge l'aragonite, il s'en détache des feuillets rhomboédriques.

La craie (*blanc d'Espagne, de Meudon*) est du carbonate de chaux amorphe; elle est formée par l'accumulation d'une immense quantité de coquillages microscopiques enfouis sous les eaux aux époques du monde antérieures à la nôtre.

Hales, ayant calciné de la craie dans un tube en fer extrêmement résistant, parvint à fondre ce sel sous la forte pression produite par le gaz carbonique qui se dégagea du carbonate sous l'influence de la chaleur, car il trouva dans ce tube une matière fondue cristallisée comme le *marbre*. Nous conclurons de cette remarquable expérience et de l'analyse du marbre blanc que ce corps est du carbonate de chaux fondu par la pression dans la terre. Les marbres veinés et colorés doivent leurs teintes à des oxydes étrangers.

La pierre à bâtir qui constitue le terrain de la rive gauche de la Seine à Paris, le tuffeau de la Touraine sont formés de carbonate de chaux amorphe.

Le carbonate de chaux est à peu près insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans ce liquide à la faveur d'un excès d'acide carbonique. C'est ainsi que les eaux dissolvent à la surface de la terre d'immenses quantités de ce sel, qui pénètre ensuite dans les végétaux et dans les animaux, à la constitution desquels il est nécessaire.

Les eaux très chargées de carbonate de chaux sont impropres à l'alimentation des chaudières à vapeur, parce qu'il se dépose sur les parois des incrustations très adhérentes, qui forcent à augmenter la dose de combustible et peuvent produire même des explosions (39).

L'évaporation de ces eaux à l'air suffit même pour donner ce dépôt dans le fond de certaines fontaines (à Saint-Allyre en Auvergne, par exemple), et l'on tire parti de cette propriété pour déposer sur des objets organiques, tels que des œufs, des nids, des fleurs, une couche de carbonate de chaux qui les minéralise.

Les stalactites et les stalagmites des grottes ont la même origine.

Fabrication de la chaux. — La pierre à chaux est le carbonate de chaux commun. On en retire la chaux par la calcination. Cette opération se faisait autrefois dans des fours intermittents en briques. On réunissait ensemble de grosses pierres et on en formait une sorte de voûte qu'on recouvrait ensuite par d'autres pierres de façon à remplir le four, puis on brûlait sous cette arche de la tourbe ou un autre combustible à bas prix.

Aujourd'hui ces fours sont remplacés presque partout par des fours continus. On verse par le haut de l'appareil des couches alternatives de pierre à chaux et de combustible, et on retire la chaux au fur et à mesure qu'elle arrive dans le bas du four.

Chaux grasses. — La chaux faite avec du calcaire ordinaire presque pur est grasse, et se délite rapidement dans l'eau.

On l'éteint avec de l'eau, et on en fait une pâte épaisse avec de l'eau et du sable : c'est ce que l'on appelle un mortier à chaux grasse; il sert à relier les matériaux dans les constructions aériennes. La chaux s'unit à l'acide carbonique de l'air, et le carbonate formé soude le sable mécaniquement à la pierre en l'emprisonnant; il n'y a pas d'union chimique du sable et de la chaux. Si l'on plaçait un pareil mortier dans l'eau il se délayerait, et les pierres seraient bientôt disjointes.

Chaux hydrauliques. — La pierre à chaux très impure donne une chaux maigre, c'est-à-dire qui ne se délite pas, et il en résulte un mortier *aérien* de mauvaise qualité. Mais certains calcaires renfermant du silex, de la silice hydratée, ou surtout de l'argile (*silicate d'alumine*) fournissent par la calcination de la chaux, qui rend les plus grands services dans les

constructions sous l'eau, et que l'on appelle de la chaux *hydraulique*. Cette chaux délayée dans l'eau donne une pâte courte, qui fait prise plus ou moins vite, suivant la quantité du corps étranger, et qui acquiert une dureté pareille à celle de la pierre. Les chaux renfermant de 25 à 30 pour 100 d'argile durcissent au bout de six à huit jours d'immersion, celles qui en contiennent 36 pour 100 et plus ne s'éteignent plus du tout dans l'eau, mais elles y durcissent instantanément : ce sont les *ciments*.

On a trouvé de bons gisements de ces calcaires à Vassy, à Pouilly, à Boulogne-sur-Mer.

La magnésie elle-même peut durcir sous l'eau quand elle est mélangée à de la silice, et elle communique l'hydraulicité à diverses matières et notamment au calcaire. Diverses chaux hydrauliques naturelles d'Angleterre renferment 50 et même 60 p. 100 de carbonate de magnésie.

Un ingénieur des ponts et chaussées, mort récemment, Vicat, a donné la théorie de cette prise. En présence de l'eau, la silice, l'alumine et la chaux fixent une certaine quantité d'eau et donnent des sels hydratés, dont la dureté et la compacité sont telles que l'eau est sans action sur eux. Il y a donc ici une action chimique, et non pas mécanique comme dans les mortiers aériens. D'après Vicat il se ferait un silicate double d'alumine et de chaux hydratées; suivant MM. Rivot et Chatoney il se formerait du silicate et de l'aluminate de chaux hydratés.

D'après M. Fremy, le silicate de chaux et le silicate double d'alumine et de chaux ne font pas prise sous l'eau lorsqu'ils sont purs. Il faudrait pour que la solidification eût lieu la présence d'une matière dont nous allons parler, la *pouzzolane*, et ce serait par l'union de la chaux avec la pouzzolane que la prise aurait lieu.

Lorsque Vicat eut donné sa théorie de cette solidification, il eut l'idée de faire des chaux hydrauliques directement, et aujourd'hui on en fabrique artificiellement d'immenses quantités en mêlant sous des meules 1 p. d'argile et 4 p. de craie, et en formant avec ce mélange des briquettes que l'on soumet à la dessiccation et à la calcination.

Les Romains connaissaient certains produits volcaniques, appelés *pouzzolane*, qui, par le simple mélange avec de la chaux grasse, lui donnent la propriété de durcir sous l'eau. Les pouzzolanes sont formées d'argile contenant 15 p. 100 environ de carbonate de chaux.

Les argiles calcinées, les débris de briques, de tuiles, les

scories, les laitiers, etc., se comportent comme les pouzzolanes naturelles, et on fait usage aujourd'hui de ces mélanges appelés *mortiers hydrauliques*, dans les constructions sous l'eau.

Les chaux et les mortiers hydrauliques précédents sont attaqués par les sels de l'eau de mer. On fabrique depuis quelque temps des matières analogues, nommées *ciments de Portland*, qui ont le double avantage de ne pas faire prise instantanément, et de ne pas être attaquées par l'eau de mer. Ce résultat paraît dû à une cuisson très forte et à la présence d'une petite quantité de sel alcalin tel que le chlorure de sodium.

L'analyse des calcaires, chaux, etc. se fait en appliquant les modes de séparation de la silice (160 *bis*), de l'alumine, de l'oxyde de fer (194 *bis*), de la magnésie et de la chaux (171).

SULFATE DE CHAUX.

164. Nous avons vu, à propos des chlorures alcalins naturels (154), que le sulfate de chaux existe dans la nature à l'état anhydre (*anhydrite*). On rencontre aussi le sulfate de chaux hydraté, c'est le gypse, ou pierre à plâtre, $CaOSO^3 2 HO$. Ce corps se trouve abondamment sur la rive droite de la Seine à Paris. Les buttes Chaumont, Montreuil, Montmartre ont été ou sont le siège d'exploitations importantes de cette matière.

Elle cristallise dans le système klinorhombique; ce sont d'ordinaire de petits cristaux enchevêtrés, ou des masses lenticulaires aplaties. On la rencontre aussi en masses feuilletées, transparentes sur une petite épaisseur, qui ont la forme du fer d'une lance. Ces cristaux se séparent facilement en feuillets très minces. Leur dureté est si faible qu'ils sont rayés par l'ongle.

L'eau en dissout plus de 2 millièmes; cette solubilité présente un maximum vers 36°, comme le sulfate de soude (145). Les eaux gypseuses sont impropres au savonnage, à la cuisson des légumes; elles donnent dans les chaudières des incrustations beaucoup plus adhérentes que le carbonate de chaux. On les désigne, avons-nous dit (39), sous le nom d'eaux séléniteuses.

Le gypse faiblement calciné, gâché avec de l'eau, s'échauffe, emprisonne de l'eau, et la masse devient dure. La théorie est simple : la pierre à plâtre, devenue anhydre par la chaleur, reprend l'eau qu'elle a perdue; aussi le plâtre doit-il être conservé à l'abri de l'humidité. Cette matière sert à relier entre

eux les matériaux de construction légers, à faire les moulures dans les appartements et pour le moulage des objets d'art.

Quand on veut faire une reproduction en plâtre, on entoure le moule d'un rebord en papier fort, on imbibe ce moule d'eau de savon, et on coule le plâtre gâché avec de l'eau et amené à l'état de bouillie claire. Au bout de quelque temps le plâtre a fait prise, et se détache sans difficulté du moule.

On donne au plâtre une certaine dureté en le gâchant avec une solution de colle forte ; la matière solide obtenue s'appelle le *stuc* : elle est susceptible de prendre un beau poli, et en l'ajoutant à des oxydes métalliques diversement colorés on obtient du plâtre qui possède l'aspect du marbre, et qu'on emploie aujourd'hui dans les appartements en colonnes, etc. Le plâtre imbibé d'une solution de silicate alcalin prend à la cuisson une grande dureté. L'alun cuit avec le plâtre donne du brillant à la pâte.

Le plâtre est un excellent amendement pour les terres, surtout dans la création des prairies artificielles.

Pour fabriquer le plâtre on établit sous des hangars des arches avec de grosses pierres à plâtre, on charge ces voûtes de morceaux plus petits, puis on allume au-dessous un feu de fagots ou de combustible à longue flamme. Au bout de dix-huit à vingt-quatre heures, suivant l'épaisseur du tas, on éteint le feu, on brise les voûtes, on écarte les morceaux trop cuits ou imparfaitement calcinés, on broie les autres et on les passe au moulin.

Le gypse perd son eau à 130°. Si la calcination a été produite à une température inférieure à 160°, ce sel reprend facilement l'eau qu'il a perdue ; lorsque la chaleur a dépassé ce point l'anhydrite formée a perdu la proprieté de s'hydrater au contact de l'eau.

Aux environs de Paris, à Vaujours, il existe des fours continus analogues aux fours à chaux.

CHLORURE DE CHAUX.

$CaClCaOClO$.

165. Ce mélange salin se fabrique en dirigeant un courant de chlore sur de la chaux éteinte. Il faut avoir soin de maintenir constamment un excès de chaux, et d'éviter l'élévation de la température, afin que l'hypochlorite ne se transforme pas en

chlorate. La chaux éteinte est placée sur des tablettes en bois, ou sur des étagères en maçonnerie enduites de bitume.

Le chlorure de chaux ne dégage du chlore qu'au contact des acides, et proportionnellement à la quantité d'acide ; il dégage tout le chlore qui est entré dans sa fabrication, comme nous l'avons expliqué en détail (83).

Ce sel est très soluble dans l'eau froide. L'eau bouillante le transforme en chlorate,

$$3(CaOClO) = 2CaCl + CaOClO^5.$$

Essai chlorométrique. — 1° Le chlore libre et les chlorures décolorants mis au contact d'un acide changent l'acide arsénieux en acide arsénique.

$$2\ Cl + 2\ HO + AsO^3 = 2\ HCl + AsO^5.$$

Il faut 1 litre de chlore sec, mesuré à 0° et sous la pression de 76$^{c.m.}$, pour oxyder 4^{gr},440 d'acide arsénieux.

2° Le chlore libre, les chlorures décolorants mis au contact des acides décolorent l'indigo ; mais s'il y a en présence de l'indigo et de l'acide arsénieux, le chlore n'agira sur l'indigo qu'après que tout l'acide arsénieux sera transformé en acide arsénique.

Il faut d'abord préparer la liqueur chlorométrique. A cet effet, on pèse 4^{gr},440 d'acide arsénieux pulvérisé, et on le dissout à chaud dans un demi-litre d'eau environ, acidulée par l'acide chlorhydrique. On verse le liquide dans un ballon jaugé d'un litre, on lave le premier vase plusieurs fois avec de l'eau qu'on verse dans le ballon, et on en forme un litre. On refroidit le ballon dans un seau d'eau de puits fraîche, et on complète exactement le litre avec de l'eau.

Il est clair que 1 centimètre cube de cette solution arsénieuse exige 1 centimètre cube de gaz *chlore* pour se changer en acide arsénique.

Pour faire l'essai d'un chlorure de chaux on en pèse 10 grammes, on les délaye dans de l'eau placée dans un mortier, on lave plusieurs fois le mortier, et on fait un litre de liqueur.

On remplit une burette graduée avec ce liquide, et d'autre part on introduit dans un petit vase plat, au moyen d'une pipette graduée, 10^{cc} de liqueur normale chlorométrique, que l'on colore par une goutte ou deux de solution sulfurique d'indigo ;

puis on verse goutte à goutte la liqueur chlorée dans le vase plat, que l'on agite sans cesse. On s'arrête au moment où l'indigo se décolore, et on lit le volume de solution de chlore qui a été consommé. Supposons qu'il en ait fallu 8^{cc}, cela signifie

que ces 8^{cc} contiennent 10^{cc} de gaz chlore,

ou que 1^{cc} contient $\frac{10}{8}$ de ce gaz, soit $1^{cc},25$,

ou que les 1000^{cc} contiennent $\frac{10000}{8}$, soit $1^{lit.},250$.

Mais ce litre de liquide ne contient que 10^{gr} de chlorure de chaux, par conséquent 1 kilogramme de ce chlorure dégagera 125 litres de chlore.

On dit que le titre du chlorure de chaux essayé est de 125. De telle sorte qu'en résumé l'on obtiendra le titre en divisant 10 par le nombre de centimètres cubes consommés et en multipliant le résultat par 100. On vérifie cet essai par un ou deux autres, en ayant soin de n'ajouter l'indigo qu'à la fin de l'opération, lorsqu'on sait par les premiers essais qu'on approche du point où l'acide arsénieux est presque totalement oxydé.

PHOSPHATES DE CHAUX.

166. Nous avons fait connaître la composition du phosphate de chaux des os, $3\,CaOPhO^5$, et celle du phosphate acide de chaux qui résulte du traitement du sel précédent par l'acide sulfurique. Le phosphate de chaux des os se dissout facilement dans les acides les plus faibles ; un os placé dans une bouteille d'eau de Seltz s'y ramollit en vingt-quatre heures : le phosphate est dissous, et la matière organique reste, de sorte que la forme de l'os est conservée, mais la rigidité, qui lui est donnée par le sel calcaire, a disparu.

Certaines solutions, celles des chlorures, bromures, iodures alcalins, dissolvent aussi un peu le phosphate de chaux. On comprend la raison qui nous fait insister sur cette solubilité : le phosphate de chaux entre dans la constitution des tissus des végétaux et des animaux, et nous devions expliquer comment ce sel peut y pénétrer.

Le phosphate de chaux est très employé comme engrais. Ou bien on utilise les espèces minérales proprement dites, *apatite*, *phosphorite* ; ou bien on se sert des os, et de produits analogues en ce sens qu'ils sont d'origine animale.

On a trouvé en Espagne et dans plusieurs parties de l'Angleterre et de la France des coquilles fossiles, mêlées d'ossements fossiles et de masses arrondies en rognons, nommées *coprolithes*, qui paraissent être les excréments de grands sauriens dont les ossements sont dans les mêmes couches; on en a rencontré aussi près du Havre, dans l'Allier, dans le Pas-de-Calais, en Normandie, dans le Boulonnais, près de Lille, à Auteuil auprès de Paris. Ces ossements, coprolithes, nodules, renferment de 35 à 75 pour 100 de phosphate de chaux mêlé à de l'argile, de la craie, du charbon, des silicates.

Ces matières sont poreuses, perméables aux liquides, assimilables aux os, au noir de raffinerie, car après quelques jours d'exposition à l'air, elles s'attaquent par l'eau chargée d'acide carbonique : aussi peut-on les employer directement sur les terres, tandis qu'il est nécessaire de désagréger les phosphates minéraux naturels.

On atteint cette désagrégation en les attaquant par l'acide sulfurique, et le produit est connu sous le nom de superphosphate de chaux. La matière est broyée avec l'acide sulfurique tel qu'il sort des chambres, et abandonnée à elle-même; d'abord liquide, elle se solidifie par la prise du sulfate de chaux formé.

Ce superphosphate de chaux est formé surtout par le phosphate $CaO\,2HOPhO^5$; ce corps très acide attaquerait les racines des végétaux, mais il agit sur les bases du sol, sur la chaux notamment, pour donner un phosphate $2\,CaOHOPhO^5$ qui n'est pas acide et qui se dissout dans l'eau, surtout en présence de l'acide carbonique.

Analyse d'un superphosphate de chaux. On doit attacher le plus grand soin à ce que l'échantillon ait été pris convenablement. Cet échantillon doit être dans un flacon bien bouché et cacheté. On vide la matière dans un mortier, on la tamise si c'est possible, on la mélange avec grand soin, et on l'enferme de nouveau. On en pèse 5 gr. qu'on fait tomber dans un mortier en porcelaine. On broie avec un peu d'eau puis on ajoute 20^{cc} environ et on laisse reposer. Le liquide trouble ayant été versé dans une fiole de 100^{cc}, on rajoute 10^{cc} d'eau dans le mortier; on broie, on laisse déposer, on décante de nouveau, et on recommence 6 à 8 fois de façon à remplir la fiole. La dernière liqueur ne doit pas rougir le tournesol. On emploiera toujours de l'eau froide. Cette liqueur sera filtrée et recueillie dans un flacon que l'on bouchera.

D'autre part, on prendra 5^{gr} de l'échantillon, on les arrosera avec 10^{cc} d'acide nitrique et on les fera chauffer au bain de sable, puis on ajoutera 10^{cc} d'eau distillée et on épuisera la matière par l'eau comme précédemment.

L'acide phosphorique de ces deux liqueurs est ensuite dosé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien (171); mais comme le phosphate de chaux serait précipité par l'ammoniaque ainsi que l'alumine, l'oxyde de fer, etc., on est obligé de modifier le procédé en ajoutant à la liqueur de l'acide citrique en présence duquel les phosphates de chaux, d'alumine, de fer ne sont pas précipités par l'ammoniaque. Pour que l'opération réussisse bien il faut employer un grand excès de sel magnésien.

M. Joulie conseille d'employer une solution préparée d'avance avec

Acide citrique..................	400^{gr}
Carbonate de magnésie pur......	20
Eau distillée..................	200

Quand le carbonate est dissous on ajoute 400^{cc} d'ammoniaque à 22°. La liqueur s'échauffe, et l'acide citrique finit de se dissoudre. On complète un litre avec de l'eau.

On prend, suivant la richesse présumée, 5,10 et même 25^{cc}. de chacune des solutions de phosphates (un premier essai sur 5^{cc} donne une idée de cette richesse). On y ajoute 10^{cc} de la liqueur citro-magnésienne et un grand excès d'ammoniaque. On agite, on laisse reposer 12 heures, on filtre, on lave ce précipité avec de l'eau ammoniacale faite avec 9 volumes d'eau et un volume d'ammoniaque à 22°, on dessèche le filtre, on en détache la matière et on la calcine. On incinère le filtre et on ajoute le poids au précédent. Le résidu est du phosphate, $2MgOPhO^5$. On en conclut la quantité de PhO^5 en multipliant son poids par 0,641.

Si on ne dispose pas d'une bonne balance on pourra opérer ainsi.

Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien étant sur le filtre on le dissout dans de l'acide azotique au $\frac{1}{10}$, on reçoit la dissolution dans un vase de Bohême, on ajoute 2 gouttes de tournesol, on bleuit légèrement la liqueur par de l'ammoniaque et on rend de nouveau acide par une goutte d'acide azotique au $\frac{1}{10}$, on ajoute 5^{cc} d'une liqueur d'acétate de soude contenant par litre 100^{gr} d'acétate de soude et 50^{gr} d'acide acétique

cristallisable. La quantité de liquide dans le vase ne doit pas s'élever à plus de 75^{cc}. On porte à l'ébullition sur le bain de sable, à l'aide d'une burette de Mohr on laisse tomber goutte à goutte une solution d'azotate d'urane titrée et corrigée en ayant soin de porter de temps en temps une goutte du liquide sur du prussiate de potasse au $\frac{1}{10}$ déposé sur une assiette. On s'arrête au moment où celui-ci se colore en rose brun.

La liqueur d'azotate d'urane est faite de la façon suivante. On dissout 40^{gr} d'azotate d'urane dans un ballon d'un litre avec environ 500^{cc} d'eau, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à trouble persistant qu'on fait disparaître par quelques gouttes d'acide acétique, puis on abandonne 24 heures, on filtre et l'on complète. Pour le titrage de la liqueur d'urane on met 20^{cc} de solution de phosphate acide d'ammoniaque dans le vase de Bohème on ajoute un peu d'eau et 5^{cc} de solution d'acétate de soude on titre comme précédemment.

Sachant la valeur des 20^{cc}, par une simple division on arrive au titre de la liqueur d'urane dont 1^{cc} doit représenter environ 0,005 d'acide phosphorique. La solution de phosphate acide d'ammoniaque s'obtient en en dissolvant $3^{gr}26$ dans 500^{cc} et complétant le volume d'un litre.

Les superphosphates anglais renferment 10 à 15 p. 100 d'acide phosphorique soluble et 2 à 5 p. 100 d'acide insoluble. En Angleterre, on évalue la richesse du produit à la quantité de phosphate tribasique de chaux que l'acide a rendue soluble. Comme il faut 21,80 de ce sel pour produire 10 d'acide, si un superphosphate est indiqué comme renfermant 21,80 p. 100 de phosphate, on en conclura qu'il contient 10 p. 100 d'acide phosphorique soluble : ce qui revient à dire qu'en divisant le titre en phosphate par 2,18 on aura la teneur en acide phosphorique soluble.

Le *chlorure de calcium* se prépare en dissolvant la craie dans l'acide chlorhydrique, et en évaporant, puis calcinant le résidu. Ce sel sert à l'état anhydre pour dessécher les corps, parce qu'il a une grande tendance à fixer 6 équivalents d'eau. Au contraire, le chlorure cristallisé produit en se dissolvant un froid suffisant pour congeler du mercure.

Le *fluorure de calcium* (*spath fluor*) est un minéral, cristallisé en beaux cubes colorés en vert ou en violet, dont la poudre s'emploie comme fondant et pour préparer l'acide fluorhydrique. Il devient phosphorescent par la chaleur.

167. Caractères des sels de baryte, de strontiane et de chaux.

Potasse, soude. — Précipité blanc d'hydrate de ces bases.

Ammoniaque pure. — Pas de précipité. Si l'ammoniaque est restée à l'air elle contient de l'acide carbonique, et alors il y a un précipité blanc.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate de ces bases.

Sulfates alcalins ou acide sulfurique. — Précipité blanc avec les sels des deux premiers métaux, même dans les liqueurs très étendues; les sels de chaux ne précipitent pas si la solution est très diluée, parce que le sulfate de chaux est loin d'être insoluble.

Oxalate d'ammoniaque. — Les sels de ces trois métaux précipitent en blanc, mais le précipité formé dans les sels de chaux est seul insoluble dans l'acide acétique.

On distinguera un sel de baryte d'un sel de strontiane en versant dans la liqueur de l'acide hydrofluosilicique, qui donne un précipité avec le premier et n'en donne pas avec le second.

Les sels de	baryte	colorent	les flammes en	vert,
—	strontiane	—	—	rouge,
—	chaux	—	—	jaune.

Pour doser la chaux on sature la liqueur par l'ammoniaque si elle est acide, on y ajoute un grand excès d'oxalate d'ammoniaque, on acidule légèrement par l'acide acétique. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave, et on le dessèche. Puis, ayant détaché la matière du filtre, on la mouille d'acide sulfurique étendu, on évapore la liqueur et on calcine : du poids de sulfate de chaux on conclut la quantité de chaux. Par ce moyen on perd une petite quantité d'oxalate retenue dans les mailles du filtre. On éviterait cette erreur en brûlant ce filtre à l'air et en ajoutant la cendre.

MAGNÉSIUM ET SES COMPOSÉS.

168. Le magnésium ne peut être éloigné, d'une part, de la chaux, et d'autre part, du manganèse, du zinc et du fer.

Emplois en thérapeutique. — Ces corps sont des purgatifs. La magnésie, le citrate de cette base sont simplement laxatifs; le sulfate et les autres sels agissent avec plus d'activité, et sont réellement purgatifs.

On a beaucoup varié la forme des préparations magnésiennes, et on commence à administrer en France des sels granulés purgatifs qui font effervescence avec l'eau; ces sels sont très usités en Angleterre. Ce sont, en résumé, des sels magnésiens mêlés au bicarbonate de soude et aux acides citrique et tartrique.

Magnésium. — Ce métal, découvert par M. Bussy, se prépare en jetant dans un creuset rouge un mélange de

Chlorure de magnésium en morceaux..		6
Sodium coupé	—	1
Spath fluor	—	1
Chlorure de sodium	—	1.

La réaction est violente. Lorsque le mélange est fondu, on l'agite avec une tige de fer, et on laisse refroidir (*MM. H. Deville et Caron*).

Ce métal est d'un blanc d'argent; il fond vers 500° et il distille vers 1000°. Il se ternit à l'air, il décompose l'eau à 100°, il brûle au rouge avec un éclat éblouissant.

OXYDE DE MAGNÉSIUM.

$MgO = 20$.

SYNONYME : magnésie.

169. On calcine l'hydrocarbonate de magnésie dans un creuset en terre, ou dans un vase en terre nommé *camion*, recouvert d'un autre vase pareil, percé et assujetti au premier par un fil de fer assez fort. Le fond du vase supérieur est percé.

L'hydrocarbonate a été préalablement pulvérisé par frottement sur un tapis. On ne chauffe pas au delà du rouge naissant, afin de ne pas augmenter la densité de la magnésie et de ne pas diminuer sa solubilité dans les acides.

On obtiendra une magnésie dense, appelée *magnésie anglaise*, en faisant une pâte ferme avec de la magnésie blanche et un peu d'eau, séchant cette matière, et la calcinant fortement.

La magnésie pure se dissout sans faire effervescence dans les acides. Dissoute dans l'acide chlorhydrique, elle ne précipite pas à froid par le bicarbonate de soude.

Cette base est blanche et infusible. L'eau en dissout des traces, et acquiert la propriété de verdir le sirop de violettes. Elle sature les acides les plus forts, et s'y dissout d'autant mieux qu'elle a été moins calcinée.

Ce corps est employé à petite dose contre les aigreurs d'estomac. A haute dose, il est purgatif.

Peu calcinée, elle est un bon contre-poison de l'acide arsénieux.

On trouve dans la nature l'hydrate MgOHO, appelé *brucite*. Si l'on fait bouillir de la magnésie pendant 15 à 20 minutes avec 20 à 30 fois son poids d'eau, elle se change en un hydrate qui renferme 31 pour 100 d'eau.

Magnésie blanche. — Ce corps est l'hydrocarbonate.

$$4MgOHO3CO^2 + 3Aq,$$

que l'on prépare en versant l'une dans l'autre des solutions chaudes de sulfate de magnésie et de carbonate de soude. Il se forme un précipité gélatineux, qui, lavé et séché à basse température forme des pains dont la légèreté est surprenante.

Il donne 42 pour 100 de son poids de magnésie.

Le carbonate neutre de magnésie (*giobertite*) est isomorphe avec le spath d'Islande (163). Il se rencontre rarement à l'état neutre dans la nature, mais associé au carbonate de chaux, il forme un minéral très commun, appelé la *dolomie*.

SULFATE DE MAGNÉSIE.

$$MgOSO^3 + 7HO = 123.$$

SYNONYMES : sel d'Epsom, de Sedlitz.

170. Ce sel est le principe amer des eaux de Pullna, d'Epsom, de Sedlitz. On le prépare soit en évaporant ces eaux, soit en traitant la dolomie par l'acide sulfurique étendu ; la liqueur évaporée laisse d'abord déposer du sulfate de chaux, puis le sulfate de magnésie cristallise par le refroidissement.

Ce sel est blanc, cristallisé, très amer.

Ces cristaux renferment des proportions d'eau qui varient beaucoup avec la température.

100 p. d'eau dissolvent 26 p. de ce sel anhydre à 0°,
— — 73 — — 100°.

Il fond vers le rouge, et se décompose à une température plus élevée.

PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN.

$$2MgOAzH^4OPhO^5 + 12HO.$$

Ce sel se dépose dans les urines qui se putréfient ; il forme

des calculs urinaires. Il sert à doser la magnésie et l'acide phosphorique (171).

CHLORURE DE MAGNÉSIUM.

$MgCl + 5HO$.

Ce corps se prépare en dissolvant la magnésie blanche dans l'acide chlorhydrique, et en évaporant la liqueur jusqu'à ce que la solution bouillante marque 1,38 au densimètre. Il est très déliquescent.

Ce chlorure anhydre sert à préparer le magnésium.

171. **Caractères des sels de magnésie.** — Saveur amère.

Potasse ou soude. — Précipité blanc d'oxyde hydraté.

Carbonate de ces bases. — Précipité blanc d'hydrocarbonate.

Ammoniaque. — Précipité faible, car la moitié de la magnésie seulement se précipite. Le reste forme un sel ammoniaco-magnésien soluble; et même, si la liqueur contient un sel ammoniacal, toute la magnésie reste en dissolution.

Pour doser la magnésie dans une solution, on commence par y verser du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque; puis on y ajoute du phosphate de soude. Il se produit par l'agitation un précipité cristallin, qu'il ne faut pas recueillir aussitôt, car il ne se forme en totalité qu'avec le temps. Au bout de dix-huit à vingt-quatre heures on le jette sur un filtre, on le lave avec de l'eau ammoniacale à $\frac{1}{10}$, puis on calcine le filtre. L'ammoniaque est chassée par la chaleur, et il reste du phosphate de magnésie $2\,MgOPhO^5$, que l'on pèse.

Pour doser la chaux et la magnésie dans un mélange on ajoute à la liqueur un excès de sel ammoniacal, on sature la liqueur si elle est acide et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque en excès (167). (Le mieux est de mettre dans la liqueur quelques cristaux d'oxalate d'ammoniaque). Puis on filtre. Dans la liqueur on dose la magnésie comme plus haut.

171 *bis. Lithium.* — Ce métal se retire du *lépidolithe*. Sa densité, 0,59, en fait le plus léger des métaux.

Il est très analogue au magnésium : le chlorure et le nitrate sont déliquescents, le carbonate insoluble dans l'eau et soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, le phosphate insoluble.

On l'a trouvé en quantités sensibles dans diverses eaux minérales, Royat, la Bourboule. On lui attribue, peut être trop légèrement, l'efficacité de certaines de ces eaux, et des propriétés curatives dans les affections goutteuses.

On peut le séparer des alcalis, avec lequel il reste ordinairement mélangé dans les analyses, par diverses méthodes et notamment en utilisant l'insolubilité de son phosphate.

M. Truchot donne un moyen très simple que j'ai appliqué au dosage de lithium dans l'eau de la Bourboule, et qui donne des résultats satisfaisants. On prépare des liqueurs titrées de chlorure de lithium contenant de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 milligr. de ce chlorure par litre, et on les essaie au spectroscope comparativement avec l'eau minérale. On se sert d'un fil fin de platine, contourné en hélice, de manière à former à son extrémité un petit cylindre creux qui retient toujours une goutte du même volume.

ZINC ET SES COMPOSÉS.

172. Emploi des sels de zinc en thérapeutique. — L'oxyde de zinc et les sels de zinc sont des astringents.

L'oxyde de zinc s'emploie mêlé à l'axonge, à la poudre d'amidon, contre certaines maladies de la peau, l'eczéma, les brûlures. On fait usage d'un cérat à l'oxyde de zinc contre les conjonctivites et les blépharites.

Le sulfate de zinc est un des astringents les plus fréquemment employés, et on l'indique surtout contre les flueurs et dans les maladies inflammatoires des yeux.

Enfin, le sulfate, le cyanure, l'acétate et le valérianate de zinc, sont indiqués comme antispasmodiques, et usités dans le traitement de l'épilepsie.

ZINC MÉTALLIQUE.

$Zn = 32,75.$

La calamine (*carbonate de zinc silicaté*) et la blende (*zinc sulfuré*) sont les minerais de ce métal.

Pour le retirer de la calamine on calcine le minerai, ce qui fournit de l'oxyde de zinc. Pour l'extraire de la blende on grille le minerai, ce qui donne encore de l'oxyde. Puis on réduit cet oxyde par le charbon.

La manière d'opérer la réduction est variable avec le pays. En Belgique on place le mélange dans des tubes cylindriques en terre fermés par un bout (*fig.* 91). L'extrémité libre de ces tubes s'emboîte dans un cône en fonte emmanché lui-même dans un cône en tôle. Le premier tube est porté au rouge vif

dans un fourneau, les deux autres sont à l'air libre et servent de récipient. Le zinc se condense en grande partie dans le cône en fonte; la matière retenue dans le cône en tôle renferme,



Fig. 91.

outre du zinc, une substance brune, nommée *cadmie*, qui renferme un métal, plus volatil et plus oxydable que le zinc, appelé le *cadmium*.

Le minerai silésien est de la blende. Ce produit, après son grillage, est calciné avec le charbon dans de grands moufles en terre réfractaire. Le zinc distille à travers des tubes en terre, et se condense dans un récipient placé dessous.

En Angleterre, le mélange d'oxyde de zinc et de charbon est distillé dans des creusets fermés par le haut, et portant dans le fond une ouverture qui donne passage à un tube en fer dont l'autre extrémité plonge dans un creuset faisant l'office de récipient.

On purifie le zinc du commerce en distillant dans une cornue de grès de l'oxyde de zinc pur intimement mélangé avec du charbon. Le métal est recueilli dans une terrine pleine d'eau placée dessous l'ouverture de la cornue.

Le zinc est un métal blanc bleuâtre, cristallin. Sa densité oscille entre 6,8 et 7,2. Il est cassant à froid et vers 200°; on ne peut le laminer qu'à une température intermédiaire. Il fond vers 410°, et il bout vers 900°.

Il se recouvre à l'air d'une pellicule très mince d'hydrocarbonate, qui, adhérant fortement au métal, le préserve de l'oxydation. Il diffère en ce point du fer, dont l'oxyde s'écaille, et laisse à nu le métal, qui se ronge jusqu'au centre. M. Sorel a fait de cette propriété du zinc une application extrêmement heureuse, qu'on appelle, assez improprement du reste, la *galvanisation* du fer. On plonge de la tôle, ou du fil de fer, dans un bain de zinc fondu, et on les retire quelques instants après. Le fer se recouvre d'une couche mince de zinc qui le préserve de l'oxydation.

Le zinc brûle dans l'air en répandant une belle lueur verte; il se forme l'oxyde ZnO.

Le soufre distille sur le zinc sans l'attaquer. Le chlore, le brome, l'iode s'y combinent directement.

Le zinc est rapidement dissous par l'acide chlorhydrique et par l'acide sulfurique étendu (*préparation de l'hydrogène*). Le zinc très pur, obtenu par plusieurs distillations, est à peine attaqué par ces acides; son oxydation a lieu soudainement si on le touche avec du cuivre ou avec tout autre métal plus électro-négatif.

Les solutions alcalines réagissent à froid sur le zinc, et donnent de l'hydrogène et une combinaison d'oxyde de zinc avec l'alcali.

On fait aujourd'hui des toitures très légères avec des feuilles de zinc agrafées les unes sur les autres. Le zinc entre dans la constitution du laiton (*cuivre jaune*).

OXYDE DE ZINC.

$ZnO = 40,75$.

SYNONYMES : blanc de zinc. Pompholix.

173. Cet oxyde s'obtient en grand dans les arts. Le zinc est volatilisé par la chaleur, et sa vapeur oxydée par l'air est entraînée dans les chambres de condensation.

On introduit 30 à 40 kil. de zinc dans des cornues très fortement chauffées, semblables à celles où l'on fabrique le gaz de l'éclairage. La vapeur métallique s'échappe avec rapidité par l'ouverture de la cornue; elle rencontre en ce point un vif courant d'air, appelé par la cheminée de l'usine, et elle brûle avec une flamme éblouissante. L'oxyde, suspendu dans l'air en flocons légers, est entraîné par ce gaz, et se condense dans une longue série de tubes et de chambres en tôle où l'on a ménagé des obstacles qui l'arrêtent de telle sorte que l'air arrive à la cheminée à peu près débarrassé d'oxyde.

Quelquefois on fait une opération analogue en pharmacie. On chauffe du zinc dans un creuset de terre légèrement incliné qu'on laisse entr'ouvert; le métal se volatilise et s'oxyde à la surface du bain. On retire l'oxyde avec une petite cuiller en fer; on rejette les premières portions, qui sont jaunes, et on passe le reste sur un tamis pour séparer un peu de zinc entraîné.

Aujourd'hui cet oxyde, qui est d'un blanc magnifique, rivalise avec le blanc de plomb pour les peintures des appartements. Il a sur ce dernier le double avantage de ne pas être toxique et de ne pas noircir sous l'influence des émanations sulfhydriques; mais il couvre moins que lui, et de plus il doit être délayé dans

une huile rendue siccative, parce qu'il n'a pas, comme la céruse, la propriété de faire sécher les huiles.

Le blanc de zinc devient jaune lorsqu'on le porte au rouge ; il reprend sa teinte par le refroidissement. Le charbon le détruit au rouge ainsi que l'hydrogène. Il est isomorphe avec la magnésie. C'est une base faible, car il ne fixe pas l'acide carbonique de l'air et il donne des sels acides au tournesol. Il se dissout dans les alcalis pour former des composés analogues aux sels.

Le carbonate de zinc (*Smithsonite*) est isomorphe avec le spath d'Islande et les carbonates de magnésie, de manganèse et de fer.

SULFATE DE ZINC.

$ZnOSO^3 + 7HO = 143,75.$

SYNONYME : vitriol blanc.

Ce sel, isomorphe avec le sulfate de magnésie, est efflorescent, soluble dans le double de son poids d'eau froide et décomposable par le feu. Il a une saveur styptique.

On l'obtient au Hanovre par le grillage de certains sulfures exploités pour argent, plomb et cuivre. Il est le résidu des piles et de la préparation de l'hydrogène.

On l'emploie comme astringent, en lotions, en collyres.

CHLORURE DE ZINC.

$ZnCl = 68,25.$

Ce sel se prépare en traitant à froid le zinc laminé par de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau. On décante le liquide, et on le soumet à un courant de chlore pour changer le chlorure ferreux FeCl en chlorure ferrique Fe^2Cl^3.

On porte ce liquide à l'ébullition, et on y ajoute de l'oxyde de zinc ($\frac{1}{100}$ du poids du zinc au plus), qui précipite tout le fer à l'état de peroxyde. On filtre sur du verre pilé ou de l'amiante, et l'on évapore à sec.

Ce corps est déliquescent; il fond vers 250°, et il ne distille qu'au rouge : aussi s'en sert-on quelquefois pour faire des bains à température élevée.

M. Sorel a montré que l'oxyde de zinc délayé dans un poids de chlorure de zinc (à 58° B.) égal au sien produit un oxychlo

rure d'une extrême dureté, qui peut servir à faire des médailles ou des moulures.

On emploie une solution de chlorure de zinc pour les injections des cadavres avec

Chlorure de zinc fondu........	200gr
Eau distillée.................	200gr

Faites dissoudre en ajoutant à l'eau la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique (3 grammes environ) pour dissoudre l'oxyde de zinc que contient toujours le chlorure fondu. Conservez dans un flacon bouché. Ce liquide marque 1,33 au densimètre (36° B.).

CYANURE DE ZINC.

ZnCy.

Ce sel est quelquefois usité comme antispasmodique. On le prépare en précipitant une solution de sulfate de zinc par une solution de cyanure de potassium. C'est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans les cyanures alcalins avec lesquels il donne des cyanures doubles solubles.

Caractères des sels de zinc. — Incolores, à saveur styptique.

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un excès de ces alcalis.

Sulfures alcalins. — Précipité blanc de sulfure de zinc.

Prussiate rouge. — Précipité jaune sale. C'est le seul précipité coloré du zinc.

Deux nouveaux métaux ont été récemment trouvés dans les blendes : ce sont l'*indium*, découvert par MM. Reichs et Richter, et le *gallium*, découvert par M. Lecoq de Boisbaudran.

MANGANÈSE ET SES COMPOSÉS.

174. Ce métal, inséparable du magnésium et du zinc par suite de l'isomorphisme des protoxydes et des carbonates de ces métaux, est étroitement lié au fer, à l'aluminium et au chrome, en raison de l'isomorphisme des sesquioxydes de ces corps et de la propriété qu'ils possèdent de former des composés analogues, appelés *aluns*.

Emploi des composés du manganèse en thérapeuti-

que. — Fourcroy et Vauquelin ont signalé l'existence du manganèse dans les os, Gmelin dans le suc gastrique, Berzélius dans le lait.

D'après Millon, Hannon, Burin du Buisson, Pollaci, le manganèse serait un des facteurs indispensables du sang, concourrait à la production du globule sanguin; son absence ou sa diminution produirait une chloranémie spéciale, et il faudrait l'employer en thérapeutique comme un adjuvant, un succédané du fer.

M. Melsens, M. Glénard et M. Riche ont montré que le manganèse n'existe pas toujours dans le sang de personnes en santé et que, quand il s'y trouve, c'est en proportions si faibles qu'il faut le considérer comme un principe accidentel, et il me paraît aussi peu rationnel d'admettre qu'il est nécessaire à la constitution du sang que de prétendre qu'il est indispensable à la formation des os parce qu'on en rencontre des traces dans leur tissu.

Le permanganate de potasse est un désinfectant puissant. Il est fréquemment employé en Angleterre à cet usage, et on commence à s'en servir en France. Ce que nous disons (177) au sujet de son altérabilité prouve que ce sel ne doit être prescrit qu'avec de l'eau pure, et que tous les liquides organiques le détruiraient avant qu'il pénétrât dans l'économie. Le linge lui-même l'attaque, de sorte qu'on doit l'appliquer sur de l'amiante. C'est d'ailleurs cette grande instabilité qui est cause de son énergie désinfectante. On l'emploie avec succès comme caustique et désinfectant pour le traitement des plaies cancéreuses et gangréneuses. Il a été recommandé contre le croup et l'angine couenneuse.

MANGANÈSE.

$Mn = 27,5.$

Ce métal est gris, très dur, et très difficilement fusible.

Il s'oxyde à l'air quand on le chauffe, il décompose l'eau vers 100°.

On le prépare en calcinant l'oxyde Mn^3O^4 avec du charbon. Celui-ci ne doit pas être en excès, parce que ce métal forme, ainsi que le fer, une sorte de fonte avec le charbon.

OXYDES DE MANGANÈSE.

Ces oxydes offrent une série aussi régulière que nombreuse. On connaît :

le protoxyde MnO, isomorphe avec les oxydes MgO, ZnO,
l'oxyde salin $Mn^3O^4 = MnOMn^2O^3$,
le sesquioxyde Mn^2O^3, isomorphe avec $Fe^2O^3, Al^2O^3, Cr^2O^3$,
le bioxyde MnO^2,
l'acide manganique MnO^3,
l'acide permanganique Mn^2O^7.

Protoxyde, MnO. — On l'obtient sous forme d'une poudre verte en réduisant les autres oxydes par l'hydrogène. On prépare son hydrate en versant de la potasse dans un sel ; il se précipite sous forme d'une matière gélatineuse, blanche, qui brunit aussitôt en se transformant en oxyde supérieur. Cet oxyde est une base peu énergique ; ses sels ont une teinte blanc rosé; les deux principaux sont le sulfate et le chlorure. Ce dernier est le résidu de la fabrication du chlore; on l'emploie avec succès à la désinfection des fosses d'aisance : l'acide sulfhydrique est détruit et changé en un sulfure rosé insoluble dans l'eau :

$$MnCl + AzH^4S = MnS + AzH^4Cl.$$

Sesquioxyde, Mn^2O^3. — On le trouve dans la nature :

à l'état anhydre, c'est la *braunite ;*
— hydraté, c'est l'*acerdèse.*

Cet oxyde peut donner avec l'acide sulfurique un sulfate dont la solution est rouge de sang, et ce sulfate est susceptible de fournir des aluns.

Oxyde salin, Mn^3O^4. — Cet oxyde constitue un minéral appelé *l'haussmanite*. Il se forme toutes les fois que l'on grille un oxyde inférieur, ou que l'on calcine un oxyde supérieur : témoin la préparation de l'oxygène. Sa couleur rougeâtre le fait nommer d'ordinaire l'oxyde *rouge* de manganèse.

On doit écrire sa formule $Mn\,O\,Mn^2\,O^3$, parce que sous l'influence des solutions alcalines il se détruit en ces deux oxydes.

175. **Bioxyde,** MnO^2. — Ce corps appelé souvent le *peroxyde* de manganèse, est le plus important de ses oxydes. Il est assez commun dans la nature, où on le rencontre cristallisé en prismes rhomboïdaux dont la teinte est grise et la poussière noire. Les minéralogistes le désignent sous le nom de *pyrolusite.*

Il sert surtout à fabriquer le chlore, l'oxygène, et les autres oxydes du manganèse.

Comme il est toujours plus ou moins impur, le commerce a grand intérêt à savoir la quantité de chlore que cet oxyde dégagera.

176. Essai des manganèses. — Le calcul prouve que $3^{gr},98$ de bioxyde de manganèse pur dégagent 1 litre de gaz chlore à 0° sous la pression de $76^{c.m.}$

C'est pourquoi, après avoir mélangé le manganèse à essayer, on en pèse $3^{gr},98$ (*fig.* 92). On les place dans un ballon de

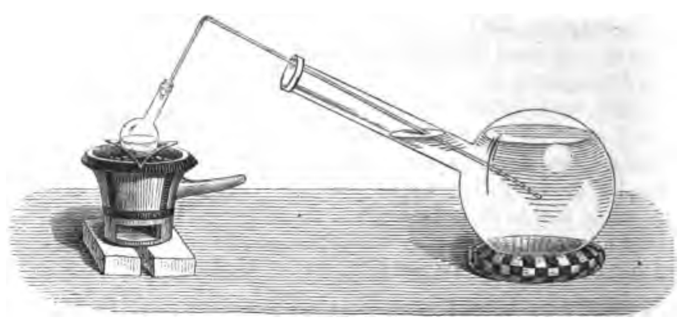


Fig. 92.

50^{cc} environ, on y verse 25^{cc} d'acide chlorhydrique, et on adapte à ce vase un tube recourbé dont la seconde branche est assez longue pour pénétrer au centre d'un matras à long col.

La capacité de ce matras est d'un demi-litre à trois quarts de litre au plus. On le remplit d'eau alcaline presque jusqu'à la naissance du col du ballon; cette eau doit contenir 10 à 15 gr. de potasse.

L'appareil doit être incliné comme le montre la figure. On chauffe le petit ballon très faiblement, de façon à entretenir un courant lent de chlore. On porte très lentement le liquide à l'ébullition, puis on chauffe rapidement pendant quelques instants pour que la vapeur d'eau, produite en abondance, chasse tout le chlore dans la solution alcaline, et enfin on retire vivement le tube du grand ballon, sans quoi une absorption est inévitable.

On transvase la solution de chlore dans un ballon jaugé d'un litre, on rince le vase, on fait exactement un litre de liquide, on agite et on détermine son titre chlorométrique (165).

Si le bioxyde était chimiquement pur, il aurait dégagé un litre de gaz chlore; il faudrait donc 10^{cc} de liqueur chlorée pour 10^{cc} de liqueur normale, et par suite le titre serait 100. Par conséquent, si le titre trouvé est 60 ou 70, c'est que le manganèse renferme 60 ou 70 pour 100 de bioxyde.

Le sesquioxyde, l'oxyde salin de manganèse, dégagent aussi du chlore, mais beaucoup moins que le peroxyde.

Deux manganèses peuvent avoir le même titre et posséder une valeur différente; en effet, si la gangue est calcaire, le manganèse consommera plus d'acide que dans le cas où elle est siliceuse. Il faut donc joindre à l'essai précédent celui qui suit.

On commence par préparer une solution alcaline de titre connu au moyen de la liqueur alcalimétrique (144). On détermine combien il faut de ce liquide pour saturer 25^{cc} d'acide chlorhydrique, puis on étend avec de l'eau la liqueur qui reste dans le petit ballon après l'essai du manganèse, et on détermine combien elle exige de liqueur alcaline titrée. La différence entre les deux volumes de liqueur consommés indique la quantité d'acide qui a été nécessaire pour attaquer les $3^{gr},98$ du manganèse.

Cet essai acidimétrique se fait de la même manière que l'essai alcalimétrique, avec cette différence que c'est la liqueur acide à essayer qui est placée dans le vase plat, et la liqueur alcaline titrée qui est dans la burette (144).

177. Manganates et permanganates. Acide permanganique. — Lorsqu'on chauffe pendant une demi-heure ou une heure, au-dessous du rouge sombre, à l'abri de l'air, un mélange de potasse et de bioxyde de manganèse, la matière verdit, par suite de la formation d'un manganate alcalin; il se forme du sesquioxyde de manganèse :

$$KO + 3\,MnO^2 = KOMnO^3 + Mn^2O^3.$$

Si l'on opère en présence de l'air, l'oxygène de celui-ci ajoute son action à la précédente. La présence du nitre active encore la production du manganate.

La matière verte obtenue mise en macération dans l'eau froide produit une solution d'un vert foncé, qui évaporée dans le vide fournit ce manganate en petits cristaux.

Lorsqu'on cherche à retirer l'acide manganique de ce sel en ajoutant un acide, la liqueur se colore en rouge par la formation du sel d'un acide plus oxygéné, appelé l'acide *permanganique*. Un courant d'acide carbonique produit déjà cette décomposition, et c'est même le meilleur moyen d'obtenir le permanganate de potasse. L'acide ajouté s'empare de la moitié de la potasse, et le manganate se dédouble en permanganate et en un oxyde inférieur du manganèse. L'ébullition de la matière verte avec beaucoup d'eau suffit même.

La liqueur rouge filtrée sur de l'amiante fournit par l'évaporation de belles aiguilles rouges, à reflet métallique, de permanganate.

Ce sel est doué d'une puissance colorante très grande; mais on ne peut pas l'employer dans la teinture, parce que les permanganates et les manganates sont détruits par la poussière et par les matières organiques, et cette action est si énergique qu'on ne peut filtrer ces solutions sur du papier.

Le permanganate verdit en présence des bases; cette réduction du permanganate en manganate paraît due aux azotites, aux cyanures ou aux matières organiques contenues dans la potasse. La solution verte ainsi régénérée est susceptible, en présence d'un excès d'acide, de reproduire le permanganate, de sorte qu'on obtient des liqueurs alternativement vertes et rouges. C'est en raison de cette circonstance que le produit de l'action de la potasse sur le bioxyde de manganèse est appelé le *caméléon minéral*.

Le permanganate de potasse étant très oxydant, et sa présence en très faible proportion étant mise en évidence par suite de sa puissante coloration, est fréquemment employé dans les analyses volumétriques.

Il sert notamment à doser le fer qui est à l'état de protoxyde, l'étain, le mercure au minimum, et, en général, les métaux en dissolution ayant deux degrés d'oxydation. Il mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour faire passer le métal du degré inférieur au degré supérieur d'oxydation.

Son équivalent est 158,11. Par l'action réductrice du protoxyde de fer, ou de l'acide oxalique, Mn^2O^7 fournit 2MnO, et dégage donc 5 équiv. d'oxygène. On emploie généralement 31gr,62 de sel bien cristallisé, ou le dizième de cette quantité : 31gr62 est la quantité qui dégage 8 d'oxygène.

On en emploie un excès de façon que la liqueur soit bien colorée, puis on en amène la décoloration exacte avec une liqueur titrée faite avec 56gr = 2 équiv. Fe, ou mieux avec 63gr = 1 équiv. $C^2O^3 3HO$.

L'acide oxalique cristallisé non effleuri purifié par cristallisation est ordinairement très pur, et on doit l'employer préférablement pour titrer la solution de permanganate qui d'ailleurs s'altère surtout à la lumière.

Le permanganate ne sert pas seulement à doser les substances qui absorbent l'oxygène; il sert souvent à analyser les substances qui cèdent de l'oxygène. A cet effet, on les réduit par une quantité connue, et en excès, d'un agent réducteur, puis

on détermine l'excès de ce dernier au moyen du permanganate de potasse titré antérieurement.

Ainsi, l'on pourra doser par ce moyen une solution d'ozone dans de l'eau.

Caractères des sels de protoxyde de manganèse. — Ils sont blancs teintés de rose.

Potasse. Soude. — Précipité blanc de protoxyde se changeant rapidement en sesquioxyde brun.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate.

Sulfures alcalins. — Précipité blanc rosé de sulfure.

Une trace chauffée au rouge avec un fragment de potasse fournit une pâte verte, que les acides colorent en rouge.

FER ET SES COMPOSÉS.

Nous plaçons le fer à côté du manganèse parce que le carbonate de protoxyde et le sesquioxyde de ces métaux sont isomorphes.

178. **Emploi du fer et de ses composés en médecine.** — Le fer est à juste titre un des médicaments les plus préconisés. Il sert sous une foule de formes, et ses nombreuses préparations sont toujours administrées lorsqu'il s'agit de combattre un état maladif produit par une diminution dans les globules du sang. La médication ferrugineuse est essentiellement *reconstituante*, et parmi les médicaments ce sont ceux dont les effets sont les plus sûrs.

On a, suivant les époques, vanté outre mesure tel ou tel ferrugineux, et l'on a beaucoup discuté sur l'état auquel le fer pénètre dans l'économie sans être beaucoup plus avancé sur ce point. M. Quevenne a fait de nombreuses expériences sur ces sujets, et voici un résumé des quantités de fer que les diverses préparations introduisent dans le suc gastrique.

Un gramme de chacun des produits suivants a produit dans 200 grammes de suc gastrique la dissolution des quantités de fer métallique suivantes :

	gr.
Avec le fer réduit il s'est dissous.......	0,102
— fer en limaille..................	0,070
— éthiops martial................	0,064
— protosulfate de fer.............	0,056
— persulfate.....................	0,046
— protocarbonate...............	0,050

—	lactate	0,040
—	protochlorure	0,036
—	tartrate de potasse et de fer	0,022
—	safran de mars	0,016

Le fer réduit serait donc absorbé en plus forte proportion que les autres préparations du fer. Voici la teneur en fer d'un gramme de ces préparations :

Fer réduit, limaille	1,00
Éthiops martial	0,72
Peroxyde hydraté	0.56
Peroxyde anhydre	0.69
Protosulfate de fer cristallisé	0,21
Protocarbonate	0,49
Lactate	0,19
Protochlorure anhydre	0,43
Tartrate de potasse et de fer	0,21
Chlorure ferrique	0,34
Iodure ferreux	0,18

FER MÉTALLIQUE.

Fe = 28.

179. **État naturel.** — On a trouvé le fer natif dans les aérolithes. Nous verrons qu'on le rencontre abondamment dans le sol à l'état d'oxydes, de carbonate, de sulfures, d'arséniures. Les oxydes et le carbonate ne sont plus les seuls minéraux que l'on puisse exploiter pour l'extraction du fer. On commence à retirer le fer des pyrites grillées qui ont servi à fabriquer l'acide sulfurique ; elles ne contiennent plus guère que 1/2 p. 100 de soufre. Les pyrites d'Espagne sont très recherchées parce qu'elles renferment du cuivre qu'on en retire avant d'extraire le fer.

Préparation des minerais. — Le minerai de France est ordinairement le peroxyde de fer hydraté en grains, nommé la *limonite*. On commence par le débarrasser de l'argile qui en agglutine les grains (*débourbage*), soit en agitant le minerai à la pelle dans un courant d'eau, soit en le passant au *patouillet* : on donne ce nom à une caisse demi-cylindrique plongée dans un cours d'eau. Une roue à bras en fer, mue par le courant, tourne dans cette caisse et agite le minerai. L'argile, qui est légère, est entraînée par le dessus de la caisse.

Extraction du fer, théorie. — Le minerai, étant de l'oxyde de fer, est réduit par le charbon.

Cette réduction est facile à opérer; il semble dès lors que la métallurgie du fer ne présente aucune difficulté. Il n'en est rien cependant, parce que le fer réduit est infusible dans les fourneaux de l'industrie, et qu'il en est de même de l'argile, dont une partie a échappé au débourbage.

Il est alors de toute nécessité d'ajouter au minerai une matière qui facilite la fusion de la gangue : cette substance est du carbonate de chaux, appelé *castine* par les métallurgistes. Ce sel donne de la chaux par la calcination, et cette chaux forme un silicate double d'alumine et de chaux, plus fusible que le silicate d'alumine. Quant au fer réduit, il se combine à cette température avec 2 à 5 pour 100 de charbon, et il se change en une matière, fusible à la température de l'appareil, nommée *la fonte*.

180. **Haut fourneau.** — Cet appareil est une cuve de 10 à 20 mètres d'élévation, adossée d'ordinaire à un escarpement qui permet de charger les matières par le haut (*fig.* 93).

La partie supérieure A B se nomme *la cuve*. On appelle *étalages* le tronc de cône B C qui est au-dessous du précédent. Plus bas est une partie cylindrique, *l'ouvrage*, CD, qui est terminée par un creuset. Ces trois dernières parties sont revêtues intérieurement de pierres siliceuses parce que la température est très élevée en ces points; le reste est en briques réfractaires. Un violent courant d'air, produit par une machine à vapeur ou par un autre moteur, est lancé par 3 à 5 tuyères D au-dessus du creuset.

On charge par le gueulard des lits alternatifs de combustible (*coke ou charbon de bois*) et de minerai mêlé de castine.

L'air lancé par les tuyères se change en acide carbonique dans l'ouvrage, et développe en ce point une énorme température qui liquéfie la fonte et le silicate double. Dans les étalages le charbon domine; aussi l'acide carbonique y est-il changé en oxyde de carbone. Cette transformation produit un volume double d'oxyde de carbone, et s'accompagne d'un abaissement considérable dans la température.

Cet oxyde de carbone réduit l'oxyde de fer :

$$Fe^2O^3 + 3\ CO = Fe^2 + 3\ CO^2.$$

Dans la cuve les matières se déshydratent, et la castine perd l'acide carbonique.

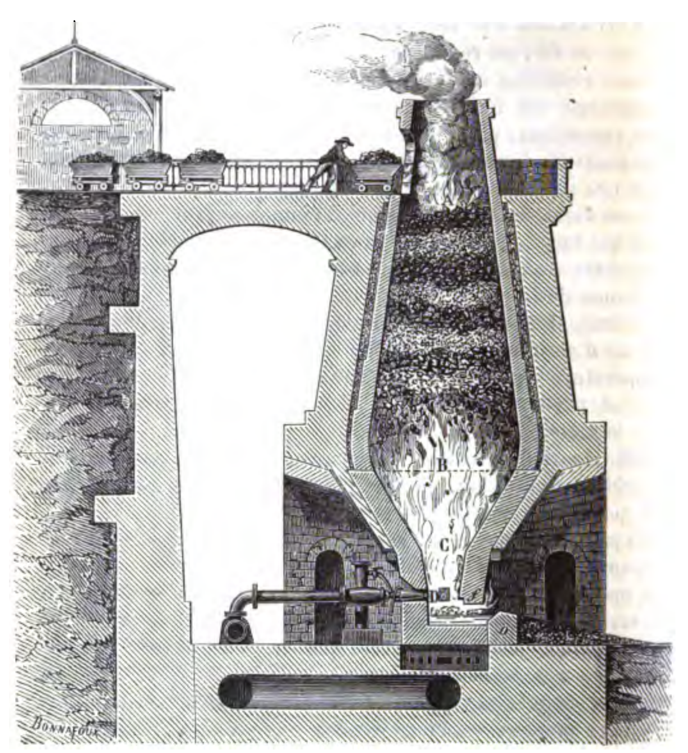


Fig. 93.

La fonte et la scorie de silicate double (*laitier*) tombent dans le creuset et ne s'y mêlent pas. La scorie, plus légère, flotte à la surface et se déverse sur une des parois du creuset I appelée la *dame*. De temps en temps on ouvre le trou de coulée, et on reçoit la fonte dans des moules en sable, pratiqués dans le sol de l'usine, où elle se solidifie en longs lingots, appelés *gueuses*.

Il se perd au gueulard une grande quantité d'oxyde de carbone, qui brûle en pure perte, ou que l'on fait brûler sous les chaudières qui produisent la force motrice dans l'usine.

Fonte. — La fonte est du fer, qui contient 2 à 5 pour 100 de carbone et de petites quantités de silicium, d'azote, etc.

Elle se présente en grains cristallins d'aspect blanc ou gris : de là deux sortes de fontes, la fonte *blanche* et la fonte *grise*. L'une et l'autre peuvent contenir la même quantité de carbone : seulement la fonte blanche renferme ce carbone presque entièrement à l'état combiné, tandis que dans la fonte grise une grande partie est libre, disséminée en grains graphiteux, noirs, qui donnent la teinte grise. On le démontre en traitant la fonte par de l'acide chlorhydrique : la première laisse un faible résidu de charbon et de silice, tandis qu'avec la seconde il reste un abondant dépôt graphiteux.

Lorsque la fonte est phosphoreuse, sulfureuse, manganésienne ou siliceuse elle est blanche; il en est de même lorsque la solidification est brusque. Généralement un bon minerai donne de la fonte blanche si la température du haut fourneau est peu élevée, et de la fonte grise si la chaleur est forte.

La fonte grise se prête bien au travail du ciseau, de la lime et du marteau : on dit qu'elle est douce; elle sert à fabriquer les mille objets en fonte que nous employons.

La fonte blanche est dure et cassante, et par suite elle est d'un travail difficile. Elle fond plus facilement que la fonte grise, et se prête mal au moulage. On l'emploie surtout pour l'affinage, c'est-à-dire pour le changement de la fonte en fer.

181. **Affinage de la fonte.** — Le but à atteindre est d'enlever à la fonte le carbone et le silicium.

On commence par amener la fonte à l'état liquide en la chauffant sous le vent d'une tuyère. Une faible portion du carbone est brûlée; le silicium est transformé en un silicate très basique, qui renferme environ 6 équivalents de protoxyde de fer pour 1 de silice; il se forme en même temps des oxydes de fer.

On brasse la fonte liquéfiée au contact de ces matières oxydées : le carbone restant se brûle en réduisant les oxydes et en ramenant le silicate très basique à l'état d'un silicate moins basique, qui est irréductible par le charbon. Lorsque cet affinage se fait au charbon de bois, on opère dans un foyer de petite dimension où le charbon est en contact avec la fonte. Quand on fait usage de houille la fonte est placée sur la sole d'un four à réverbère, en contact seulement avec la flamme du combustible; sans cette précaution, la houille, qui contient du soufre, sulfurerait le fer et le rendrait aigre et cassant. Ces derniers fours se nomment *fours à puddler*.

Le fer qui reste après ce traitement est spongieux. On le bat sous des marteaux à vapeur (*marteaux-pilons*), afin d'exprimer

la scorie, et de souder les grains de fer entre eux; enfin on le force à passer sous des laminoirs qui l'étirent et le transforment en barres.

M. Siemens est arrivé récemment à fabriquer avec économie le fer directement avec le minerai en le fondant avec 5 p. 100 de houille maigre et du calcaire, puis en faisant réagir le produit obtenu sur un bain de fonte pure.

Pour obtenir la *tôle* on réchauffe les barres au rouge, et on les comprime entre des laminoirs jusqu'à ce qu'elles aient l'épaisseur convenable.

Pour fabriquer le fil de fer on porte au rouge des barres de fer n'ayant qu'un centimètre de diamètre, on effile au marteau une de leurs extrémités, et on les force à passer à travers des plaques percées de trous, de calibre de plus en plus petit, qu'on nomme des *filières*.

182. **Acier.** — L'acier est du fer moins carburé que la fonte; il renferme de 0,7 à 1,8 pour 100 de charbon; on y rencontre toujours de petites quantités d'azote, de silicium, etc.

On fabrique l'acier soit en décarburant partiellement la fonte, soit en carburant le fer.

On nomme *acier de forge* l'acier produit par la première méthode : l'opération se fait comme l'affinage; seulement, on s'arrête avant que l'oxydation soit complète, et le point difficile est de saisir l'instant où l'acier a pris nature.

Il y a quelques années, M. Bessemer a eu l'idée d'amener de la fonte liquide dans une sorte de cornue, en briques réfractaires recouvertes de tôle, par le fond de laquelle arrive de l'air, dont le volume est réglé. Le carbone, le silicium, le soufre et une partie du fer s'oxydent : il en résulte des scories qui surnagent le bain métallique. On décarbure presque entièrement la fonte, et au moment de couler on ajoute dans le bain une certaine quantité de fonte manganésifère; ce dernier métal améliore l'acier (*fig.* 94).

L'acier fabriqué par la deuxième méthode est nommé l'acier de *cémentation*. On calcine des barreaux de fer au rouge dans des caisses, en briques réfractaires, au milieu de poussier de charbon renfermant de faibles quantités de cendres ou de carbonate de baryte : ce mélange constitue le *cément*.

Il est clair que l'acier obtenu par cette dernière méthode ne peut pas être homogène. On coupe alors les barres, et on en soude les diverses parties : c'est l'acier *corroyé*; ou bien on le fond, ce qui est préférable.

La théorie de cette opération est encore mal connue; suivant M. Caron, les cendres, le carbonate de baryte forment avec l'azote de l'air, enfermé au milieu du charbon, du cyanogène, gaz indécomposable par la chaleur seule, qui est détruit par le fer. Ce savant a reconnu en effet que le cyanogène, l'hydrogène protocarboné et les gaz carburés, très difficilement décomposables par le feu, aciéraient parfaitement le fer.

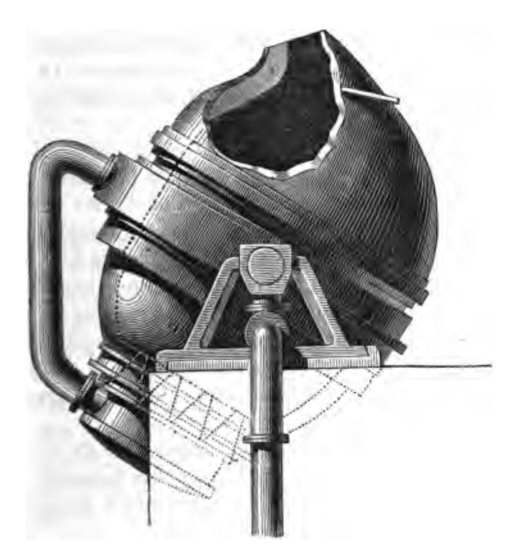


Fig. 94.

183. **Fer. Acier.** — Le fer récemment fabriqué présente une structure nerveuse, qui disparaît peu à peu et fait place à une structure grenue. Le fer à ce dernier état est beaucoup moins tenace. Cette transformation est assez rapide lorsque le fer est soumis à des vibrations comme le fer des ponts suspendus, des roues des locomotives; on lui rend sa structure fibreuse en le martelant à chaud.

Le fer a environ pour densité 7,8; il est d'un blanc argentin. Il possède les propriétés magnétiques, car il s'attache aux aimants, mais il perd son état magnétique dès qu'il est séparé de l'aimant; aussi le fer pur est-il très recherché pour la fabrication des électro-aimants. La chaleur rouge lui enlève les propriétés magnétiques. L'acier s'aimante difficilement, mais

une fois aimanté il conserve les propriétés magnétiques. On exprime cette différence en disant que l'acier est un aimant, et que le fer est un corps magnétique.

L'acier a sensiblement la densité du fer; il est sonore, plus élastique, plus dur et plus tenace que le fer; sa cassure est grenue, et non fibreuse comme celle du fer.

Le fer et l'acier sont malléables à froid et à chaud. Le fer est remarquable en ce qu'il se soude à lui-même vers 1200°; cette température a pris le nom de *blanc soudant*. L'acier se soude mal, et d'autant moins bien qu'il est plus carburé. Le fer fond vers 1350°, l'acier fond plus facilement, et d'autant mieux qu'il est plus carburé.

L'acier se distingue du fer, surtout par la propriété de durcir considérablement lorsque après avoir été fortement chauffé il est refroidi brusquement. On dit alors que l'acier est *trempé;* plus la trempe est forte plus il devient dur et cassant. La trempe sera très forte si l'acier porté au rouge est plongé dans de l'eau, il le sera plus encore si on le trempe dans un bain de mercure; il le sera moins s'il est trempé dans un corps gras ou résineux.

On commence par tremper fortement l'acier, puis on lui enlève de la dureté par le *recuit,* c'est-à-dire en le réchauffant à une température plus ou moins haute et en le plongeant dans l'eau.

Il est important de déterminer la température du recuit parce que les divers outils en acier doivent avoir des duretés variables: on y arrive facilement en examinant la couleur que prend l'acier au recuit.

Le jaune d'or correspond environ à 240°. Il donne des objets très durs.

Le violet se produit vers 260°.

Le bleu se forme à 295°. C'est à ce dernier point qu'il faut recuire les objets qui, comme les ressorts de montre, doivent présenter une grande élasticité.

Un objet recuit à 322° est tenace plutôt que dur. Il offre la teinte de l'indigo.

184. **Propriétés chimiques du fer.** — Le fer est inoxydable dans l'air absolument sec, il se rouille dans l'air humide (120); il brûle au rouge dans l'air ou dans l'oxygène en donnant l'oxyde Fe^3O^4; le fer réduit à une basse température de son oxyde par l'hydrogène est pyrophorique. Il décompose l'eau vers le rouge sombre. Il dégage de l'hydrogène au contact des acides étendus, tandis qu'il est à peine attaqué par les acides

nitrique et chlorhydrique concentrés, puisqu'on prépare ces acides dans des vases en fonte.

Ce métal est généralement attaqué par les métalloïdes. Des traces d'azote, de soufre, de phosphore, de carbone, de silicium lui communiquent des propriétés particulières.

Fer en poudre, *fer réduit*. Autrefois on employait en médecine le fer en limaille, plus tard on s'est servi du fer porphyrisé; aujourd'hui on emploie surtout le fer réduit par l'hydrogène, préparation que la thérapeutique doit à M. Quevenne.

Il faut commencer par se procurer du peroxyde de fer pur; à cet effet le mieux est de prendre du perchlorure de fer, et de le traiter par un excès d'ammoniaque :

$$Fe^2Cl^3 + 3\,AzH^3 = Fe^2 + 3\,AzH^4Cl.$$

Souvent on emploie le carbonate de soude au lieu de l'ammoniaque; c'est à tort, parce qu'il est à peu près impossible, même par des lavages prolongés, d'enlever tout l'alcali.

L'oxyde de fer précipité est lavé sur une toile ou par décantation, puis il est desséché. On l'introduit ensuite dans un tube en fer ou en porcelaine, placé horizontalement dans un fourneau, et on fait arriver dans ce tube un courant lent et régulier de gaz hydrogène préparé et purifié par la méthode que nous avons indiquée (23). L'autre extrémité du tube est fermée par un bouchon donnant passage à un tube effilé qui termine l'appareil.

Lorsque l'appareil est bien rempli d'hydrogène, on porte lentement le tube au rouge sombre. Un dégagement abondant de vapeur aqueuse se déclare.

$$Fe^2O^3 + H^3 = 3\,HO + Fe^2.$$

On continue l'action du feu tant que cette vapeur apparaît. Au bout d'un certain temps elle est en assez faible quantité pour qu'on l'aperçoive difficilement; on se convaincra de la présence de l'eau en approchant un verre froid de l'extrémité du tube : le verre se recouvrira d'une légère buée.

Lorsque l'eau a tout à fait cessé de se produire, on arrête le feu, et on laisse refroidir le fer complètement dans le gaz hydrogène : précaution indispensable, sans laquelle le fer se réoxyderait. Le fer est alors retiré, passé sur un porphyre, puis enfermé dans des flacons secs et bouchant bien.

On passe par les divers degrés d'oxydation intermédiaires, oxyde magnétique, protoxyde.

Si on opère vers 440° on obtient d'abord un protoxyde pyrophorique, et le fer obtenu finalement est lui-même pyrophorique. A une température plus élevée, le fer se conserve à l'air.

Le courant doit être rapide, le gaz sec, son action prolongée longtemps à haute température. La teinte du fer doit être grise; s'il contient de l'oxyde magnétique il sera noirâtre et ne se dissoudra pas totalement dans les acides étendus. M. Dusart et M. Moissan ont constaté que c'était le cas ordinaire dans la droguerie. Les fers du commerce renferment souvent 70 à 75 0/0 de fer, rarement 85. On y trouve de la silice, du cuivre, des sels solubles dans l'eau, ordinairement du soufre, quelquefois de l'arsenic.

OXYDES DE FER.

185. La série est moins complète que celle du manganèse, mais les termes connus ont des formules correspondantes,

FeO, isomorphe avec MgO,ZnO,MnO,
Fe^3O^4, — — Mn^3O^4,
Fe^2O^3, — — Mn^2O^3,Cr^2O^3,Al^2O^3,
FeO^3, acide ferrique.

Protoxyde. — Ce corps se produit à l'état hydraté lorsqu'on verse de la potasse dans un sel de protoxyde de fer, il constitue un précipité blanc qui verdit aussitôt et qui finit par se changer en peroxyde.

Sesquioxyde anhydre. — Ce composé, appelé *fer oligiste* par les minéralogistes, se trouve dans la nature en beaux rhomboèdres (*fer micacé* ou *spéculaire*) isomorphes avec le sesquioxyde de chrome et l'alumine, ou en masses amorphes (*hématite rouge* ou *sanguine*). On prépare l'oxyde amorphe en poudre (*colcothar, rouge d'Angleterre*) en desséchant le sulfate de fer, et en mettant le résidu dans un creuset que l'on chauffe au rouge tant qu'il s'en échappe des vapeurs (68),

$$2(FeOSO^3) = Fe^2O^3 + SO^3 + SO^2.$$

Le sesquioxyde se dissout dans les acides quand il n'a pas été trop calciné. A une température très élevée il devient subitement incandescent, et il a perdu dès ce moment la propriété de se dissoudre dans les acides.

L'*ocre rouge* est du sesquioxyde de fer mêlé d'argile.

Sesquioxyde hydraté. — Ce corps était appelé autrefois *safran de mars apéritif*. Pour le préparer on fera dissoudre séparément

Sulfate de fer pur..................	1500gr
Carbonate de soude cristallisé........	1800gr

On filtrera, et on versera la solution du second corps dans celle du premier en agitant vivement. Il se forme un précipité blanc de carbonate de fer, qu'on lave à grande eau sur une toile. Il absorbe l'oxygène, perd son acide carbonique, et se change à la longue en peroxyde hydraté.

La préparation de cet hydrate est beaucoup plus rationnelle et plus rapide par le moyen suivant. On fait une solution très étendue de perchlorure de fer, on y verse petit à petit un excès d'ammoniaque, et on lave à grande eau, par décantation, le précipité rougeâtre qui s'est formé, jusqu'à ce que l'eau de lavage acidulée ne précipite plus le nitrate d'argent.

Cet hydrate est très rapidement soluble dans les acides. S'il est mélangé d'ocre ou de brique pilée, ces corps restent insolubles après le traitement à l'acide, et l'on peut évaluer leur quantité par la pesée du résidu. La faible cohésion de ce corps le fait justement préférer au colcothar. La dose varie entre quelques centigrammes et quelques grammes par jour.

Il vaut mieux faire usage du produit obtenu par la deuxième méthode, parce que le safran de mars apéritif est un mélange, à proportions variables, d'oxydes et de carbonate de fer.

M. Bunsen a proposé d'employer l'hydrate de peroxyde de fer comme contre-poison de l'arsenic. Il est important de le conserver en suspension dans l'eau, et même de le maintenir dans un lieu frais, car M. Lefort a constaté que cet hydrate perd une partie de son eau, même à l'état humide, quand il est à une température supérieure à 15°, et alors il devient lourd et se combine mal à l'acide arsénieux.

On trouve dans la nature le peroxyde hydraté en masses jaunes (*hématite jaune*), ou en grains de grosseur variable qui constituent le minerai ordinaire (*oolithique*) de notre pays.

L'*ocre jaune* est formée par cet hydrate mélangé à beaucoup d'argile. La *terre de Sienne* contient en outre de l'oxyde de manganèse.

On connaît sous le nom de *fer dialysé*, de l'oxychlorure de fer obtenu en soumettant à la dialyse dans un septum, formé

de parchemin végétal, une solution de perchlorure de fer additionnée d'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité formé ne se dissolve qu'avec grande difficulté.

Il vaut mieux précipiter du perchlorure par l'ammoniaque, et redissoudre l'hydrate précipité, puis lavé, par une solution de perchlorure un peu moins que suffisante pour éclaircir la liqueur.

On la filtre, puis on la dialyse.

Ce ferrugineux très à la mode me paraît d'une efficacité douteuse. En effet, il diffère des tartrates et citrates ferrugineux employés en médecine par ce fait qu'il est précipité, non seulement par les réactifs du fer, mais par les acides, les sels neutres.

D'après M. Personne, le suc gastrique lui-même en précipiterait l'oxyde.

J'ai trouvé dans les produits du commerce :

$$5,5 — 6,83 — 16,50 \text{ de } Fe^2Cl^3$$

pour 100 du peroxyde.

Oxyde salin, Fe^3O^4. — Ce composé cristallise en octaèdres réguliers; il constitue la pierre d'aimant et le minerai de Suède. Cet oxyde se forme lorsque le fer brûle au rouge dans l'air ou dans l'oxygène, ou lorsque ce métal est chauffé au rouge dans un courant de vapeur d'eau. On le prépare en pharmacie, et il est connu sous le nom d'*Ethiops martial*. On place dans une terrine de la limaille de fer, on l'humecte d'eau, et on abandonne ce mélange à l'air en remuant de temps à autre et en remplaçant l'eau qui s'évapore. La température s'élève notablement; il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque.

Au bout de deux ou trois jours on broie cette matière dans un mortier en fer, on la triture, on la jette sur un tamis de crin serré, et on la lave tant que l'eau s'écoule colorée en noir. Le fer non attaqué reste sur le tamis ; il passe une certaine quantité de ce métal, qui se précipite au fond du vase, tandis que l'oxyde reste en suspension. On agite la masse, et on décante les parties restant en suspension ; on les recueille sur un filtre, on les lave, et on les dessèche rapidement à une basse température.

On représente cet oxyde par la formule $FeOFe^2O^3$, afin de rappeler qu'il paraît contenir ces deux oxydes. En effet, cet oxyde peut s'obtenir en versant dans une solution de potasse

un mélange de sulfate de protoxyde et de peroxyde de fer, à équivalents égaux, tandis que si l'on verse la potasse dans le mélange salin le protoxyde de fer se précipite d'abord seul.

Acide ferrique. — Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution concentrée de potasse tenant du peroxyde de fer hydraté en suspension, la liqueur rougit et dépose une poudre brune, qui renferme un sel très instable dans lequel la potasse paraît combinée à l'oxyde de fer FeO^3.

SULFATE DE FER.

$FeOSO^3 + 7\,HO = 139.$

SYNONYMES : couperose verte, vitriol vert.

186. On prépare ce sel dans les grandes villes avec les déchets de fer que l'on traite dans des bassines en plomb par des résidus d'acide sulfurique qui ont servi à diverses industries.

On le fabrique en grand dans quelques contrées, comme la Picardie, au moyen de certaines pyrites de fer alumineuses.

Le sel du commerce est d'ordinaire mélangé à de petites quantités de sulfate de cuivre ou d'autres sels. On le purifie en évaporant la solution en présence de limaille de fer. Le cuivre est précipité, et de plus la liqueur, étant toujours acide, dégage de l'hydrogène qui empêche le fer de se peroxyder.

Ce sel se présente en cristaux vert émeraude du système klinorhombique. Ils perdent 6 équivalents d'eau à 100°, le dernier n'est enlevé qu'à une température de 300°; le sel anhydre est blanc, il reprend sa teinte en présence de l'eau. Au rouge il se détruit, et donne du colcothar (185).

Le sulfate de fer est soluble dans l'eau. Les cristaux de ce sel et sa solution se couvrent dans l'air d'une poussière ocreuse, qui est formée par un sel basique de peroxyde insoluble :

$$2(FeOSO^3) + O = \underbrace{Fe^2O^32SO^3}_{\text{insoluble}}.$$

On tire parti de la grande oxydabilité du vitriol vert pour opérer des réductions. Ainsi, l'or en poudre des peintres sur porcelaine est réduit par le sulfate de fer.

Ce sel est employé pour fabriquer le colcothar, l'acide de Nordhausen et l'encre. Il sert en teinture à faire les noirs et les gris, le bleu de Prusse, la cuve d'indigo.

Ce sel, s'altérant facilement, est d'un emploi médical difficile. On lui substitue un mélange cristallin de sulfate de fer et de sucre indiqué par M. Latour.

Phosphates de fer. — Les phosphates de fer sont insolubles dans l'eau. M. Persoz a montré que le pyrophosphate de fer est soluble dans le pyrophosphate de soude. On a beaucoup vanté les dissolutions de ce phosphate dans divers réactifs, mais leur efficacité n'est pas démontrée.

Carbonate de fer, $FeOCO^2$. — C'est le fer spathique (*sidérose*) des minéralogistes ; il est isomorphe avec le spath d'Islande et avec les carbonates de manganèse et de magnésie.

Le carbonate de fer est employé en pharmacie à l'état hydraté. Il est le principe des pilules de Vallet et de Blaud.

En Angleterre on fait un usage assez fréquent de carbonate de fer desséché au bain-marie avec du sucre, et d'une préparation, appelée *carbonate de fer effervescent*, composée de :

Sulfate de protoxyde de fer..........	40
Bicarbonate de soude................	160
Acide tartrique.....................	96
— citrique......................	8
Sucre...............................	44

On pulvérise ces matières à l'état sec, on les aromatise au citron et on en fait des granules. On en met 4 à 5 grammes dans un verre d'eau, et on boit aussitôt : tout le fer est soluble en raison du grand excès d'acide carbonique.

Le carbonate de fer est une des meilleures préparations de fer, parce que s'il est insoluble comme les oxydes, son acide carbonique est expulsé sans difficulté par les acides de l'estomac, et alors il agit inévitablement. D'autre part, sa dissolution exigeant le concours d'un acide, l'absorption est moins rapide que celle des composés solubles du fer, et il n'en a pas la saveur styptique. Par suite il a les avantages des composés solubles et insolubles du fer.

La nature nous l'offre en dissolution dans plusieurs eaux (42).

Le point difficile est de le conserver à l'abri de la décomposition. Les pilules de Vallet réalisent bien cette condition.

SULFURES DE FER.

On connaît :

le protosulfure.................	FeS,
le sesquisulfure................	Fe^2S^3,

la pyrite martiale.............. FeS^2,
et la pyrite magnétique.............. Fe^3S^4.

Le protosulfure se fabrique directement par l'action du soufre sur le fer (65); ce sulfure sert à préparer l'acide sulfhydrique.

Le *bisulfure de fer* FeS^2 se rencontre dans la nature sous deux formes incompatibles. La *pyrite blanche,* ou *sperkise,* cristallise en prismes rhomboïdaux droits, qui se délitent et se sulfatisent au contact de l'air humide. Cette oxydation est quelquefois assez vive pour donner lieu à une incandescence, et elle a produit plusieurs incendies spontanés dans les houillères. La *pyrite jaune* ou *pyrite martiale,* a la couleur de l'or et une si grande dureté qu'elle servait autrefois, en place de silex, dans les fusils à percussion. Elle cristallise en cubes ou en dérivés du cube.

La pyrite de fer joue un grand rôle dans l'industrie, parce qu'on l'emploie à fabriquer le sulfate de fer, et surtout à remplacer le soufre natif dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Cette pyrite a servi même à préparer le soufre pendant le blocus continental (63); à la distillation elle fournit le tiers du soufre qu'elle renferme :

$$3(FeS^2) = Fe^3S^4 + S^2.$$

CHLORURES DE FER.

187. Il en existe deux :

le protochlorure......... $FeCl$,
le sesquichlorure........ Fe^2Cl^3.

Solution officinale de sesquichlorure. — On verse de l'acide chlorhydrique étendu de trois fois son poids d'eau sur du fer en tournure, et on agite de temps en temps, pour activer l'attaque. On a ainsi une solution de protochlorure, qui, évaporée, fournirait l'hydrate $FeCl + 4\,HO$ en cristaux verts.

On fait passer un courant de chlore dans cette solution jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus par le prussiate rouge de potasse; on évapore le liquide à 50 degrés, au plus, tant qu'il se dégage du chlore, et on étend la liqueur froide avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle marque 1,26 au densimètre (30° B).

On fait usage du perchlorure de fer en médecine depuis long-

temps (*teinture de Bestucheff*), mais son emploi ne s'est généralisé que depuis des expériences faites en 1851 par Pravaz sur la coagulation du sang par ce chlorure.

Il est aujourd'hui fort employé dans le traitement des anévrismes, des tumeurs, des kystes, pour arrêter les hémorrhagies, et laver les plaies en suppuration.

La solution officinale est formée de

26 gr. perchlorure anhydre,
et 74 gr. eau.

Évaporée, elle fournirait l'hydrate $Fe^2Cl^3 + 12\ HO$ en cristaux rougeâtres.

Le perchlorure anhydre s'obtient en chauffant de la tournure de fer dans un vase où l'on fait arriver du chlore sec; le chlorure se sublime en belles paillettes violacées que l'on doit conserver dans des flacons bien secs parce qu'elles sont très avides d'eau.

PROTOIODURE DE FER FeI.

188. Ce médicament a été recommandé par Dupasquier, et il jouit aujourd'hui d'une réputation méritée. Ses propriétés médicales tiennent de celles de l'iode et de celles du fer. Il a l'inconvénient d'être fort altérable. Dupasquier et M. Boudet ont fait connaître plusieurs préparations dans lesquelles il est préservé de l'action de l'air par des corps sucrés et gommeux.

Pour le préparer on introduit dans un ballon 100gr d'eau distillée et 20gr de fer en tournure, puis on ajoute peu à peu, et en agitant, 80gr d'iode; on chauffe légèrement, et on filtre la liqueur lorsqu'elle n'a plus que la teinte verte des sels de protoxyde de fer. On évapore rapidement la liqueur en y maintenant quelques lames de fer, et on coule l'iodure sur une assiette dès que le liquide déposé sur un corps froid se solidifie. Il faut se hâter de l'introduire dans les flacons bien secs, bouchant à l'émeri.

Lorsque ce corps est altéré on le ramène à l'état de protoiodure en le redissolvant, et en évaporant sa solution au contact de quelques lames de fer.

189. Les *cyanures de fer* ne sont pas bien définis.

Ferrocyanure de potassium, $K^2FeCy^3 + 3\ HO$. — Cette substance remarquable, appelée aussi *prussiate jaune, cyanoferrure de potassium,* s'obtient dans les deux circonstances suivantes.

Lorsque l'on fait passer un courant d'air dans du charbon rouge pour le débarrasser de son oxygène, et que l'on force les gaz restant à traverser une colonne de charbon, imprégnée de carbonate de potasse, l'azote est absorbé et fournit du cyanure alcalin.

Ce procédé, très intéressant parce qu'il revient en définitive à fixer l'azote de l'air, n'a pas fourni jusqu'à ce jour de résultats économiques.

On obtient la même réaction lorsqu'on calcine du carbonate de potasse avec des matières organiques azotées, comme la peau, le cuir, la corne, etc. Le charbon obtenu est traité par l'eau chaude dans des vases en fonte avec de la ferraille. Le cyanure de potassium jaunit en se transformant en ferrocyanure, FeCy + 2KCy + 3 HO.

Si le prussiate jaune était un cyanure double de fer et de potassium, il présenterait les réactions du cyanogène, du fer et du potassium; or, le potassium y est seul décelé par ses réactifs; le fer et le cyanogène y sont à l'état d'union intime, et pour le prouver il suffit de dire que les cyanures sont de violents poisons, tandis que le ferrocyanure n'est pas du tout toxique.

Ceci suffirait pour justifier la formule

$$(FeCy^3)K^2.$$

Ajoutons encore que ce sel, traité par une dissolution saline de cuivre, de zinc, de plomb, perd seulement le potassium, qui est remplacé par 2 équivalents de ces métaux, et que le fer n'est pas séparé du cyanogène. Enfin, ces divers sels soumis à l'action du gaz sulfhydrique perdent ces 2 équivalents de métal, et 2 équivalents d'hydrogène prennent leur place en donnant un acide :

$$(FeCy^3)K^2 + 2(PbOAzO^5) = (FeCy^3)Pb^2 + 2(KOAzO^5),$$

et

$$(FeCy^3)Pb^2 + 2\,HS = (FeCy^3)H^2 + 2\,PbS.$$

Donc les ferrocyanures se comportent comme s'ils renfermaient un radical ($FeCy^3$) capable de saturer 2 équivalents d'hydrogène et de métal.

Le prussiate de potasse devient blanc lorsqu'on le dessèche; il se détruit au rouge en donnant du cyanure de potassium et du carbure de fer.

Il fournit avec les solutions métalliques des précipités souvent caractéristiques.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, il dégage de l'oxyde de carbone.

Sa dissolution, soumise à un courant de chlore jusqu'à ce que la liqueur cesse de précipiter par les sels de fer au maximum, donne par l'évaporation de beaux prismes rouges d'un composé analogue, appelé le *ferricyanure de potassium*, ou encore le *cyanure rouge*, le *prussiate rouge*,

$$2(K^2FeCy^3) + Cl = K^3Fe^2Cy^6 + KCl.$$

Ce nouveau prussiate donne avec les sels de fer, de zinc, etc., des précipités caractéristiques de ces métaux.

Le ferricyanure est un réactif oxydant, énergique surtout en présence des alcalis.

Bleu de Prusse, $2\,(Fe^2Cy^3) + 3\,(FeCy) + 9\,HO$. — Ce composé, découvert en 1704, à Berlin, par Diesbach, se précipite quand on verse du ferrocyanure dans un sel de fer au maximum :

$$2(Fe^2O^33SO^3) + 3(K^2FeCy^3 = 6(KOSO^3) + 2(Fe^2Cy^3)3(FeCy).$$

Si l'on fait la précipitation par un sel de protoxyde de fer, le précipité est blanchâtre, puis il bleuit à la longue en produisant un mélange de sesquioxyde de fer et de bleu de Prusse, qui est désigné sous le nom de *bleu de Prusse basique*.

Dans les arts on emploie le sel de protoxyde, et on ajoute un oxydant, comme un hypochlorite.

Lorsque l'on traite un sel de protoxyde de fer par du ferricyanure de potassium, il se forme également une matière bleue ; mais cette matière, appelée *bleu de France*, est différente. C'est du ferricyanure de fer, dont la génération s'explique au moyen de l'égalité

$$3(FeOSO^3) + K^3(Fe^2Cy^6) = 3(KOSO^3) + Fe^3Fe^2Cy^6.$$

Le bleu de Prusse se présente en masses légères, bleues, d'un reflet cuivré; l'eau ne le dissout pas. Il blanchit au soleil, puis il redevient bleu dans l'obscurité; mais la teinte s'affaiblit, car il perd du cyanogène à chaque décoloration, et il se forme du sesquioxyde de fer.

Chauffé vers 250° il se détruit en donnant du cyanhydrate, du carbonate d'ammoniaque, de l'eau et du charbon.

Les acides sulfurique et chlorhydrique le blanchissent; la couleur bleue reparaît quand on sature ces acides. L'acide oxalique le dissout et fournit une encre bleue.

Les alcalis le blanchissent : ce qui le distingue de l'outremer qui est décoloré par les acides.

190. Transformation d'un sel de protoxyde de fer en sel de peroxyde. — Il n'existe pas de sel de sesquioxyde important. Un sel de protoxyde de fer se change à l'air en un sel de peroxyde basique,

$$2\ FeOSO^3 + O = Fe^2O^3 2\ SO^3.$$

Il sera neutre si l'on ajoute de l'acide dans la liqueur, et l'action sera rapide si l'on y fait passer un courant de chlore.

$$2\ (FeOSO^3) + SO^3HO + Cl = HCl + Fe^2O^3 3\ SO^3.$$

On produira la transformation inverse en faisant agir l'hydrogène naissant sur le sel de peroxyde. Un courant d'hydrogène sulfuré amène rapidement ce résultat :

$$Fe^2O^3 3SO^3 + HS = 2(FeOSO^3) + SO^3HO + S.$$

On filtre pour séparer le soufre.

CARACTÈRES DES SELS DE FER.

Réactifs.	Sel de protoxyde, ou au minimum.	Sel de sesquioxyde, ou au maximum.
Couleur.	Verte.	Jaune.
Saveur.	Styptique et astringente.	Jaune.
Potasse, soude.	Précipité blanc, verdissant, puis se changeant en rouille.	Précipité ocreux de peroxyde hydraté. (*rouille*).
Ammoniaque.	Précipité blanc, soluble dans un excès, puis déposant du peroxyde hydraté.	Précipité ocreux de peroxyde hydraté.
Acide sulfhydrique.	Pas de précipité, sauf en présence d'un acétate.	Précipité blanc laiteux de soufre.
Sulfhydrate d'ammoniaque.	Précipité noir de protosulfure.	Précipité noir de sesquisulfure.
Prussiate jaune.	Précipité blanc bleuissant à l'air.	Précipité bleu.
Prussiate rouge.	Précipité bleu.	Coloration brune.
Tannin.	Pas de coloration.	Formation d'encre.
Chlorure d'or.	Précipité d'or.	Pas de précipité.
Sulfocyanure de potassium.	Pas de coloration.	Coloration rouge dans une liqueur même très étendue.

La présence des matières organiques peut masquer les réactions des sels de fer. On doit donc s'en débarrasser d'abord.

On fait aujourd'hui des préparations qui renferment du fer et du manganèse. Pour les doser, on amène le fer à l'état de sel de peroxyde par du chlore ou de l'acide nitrique, puis la liqueur ayant été presque saturée par le carbonate de soude, on y fait tomber du carbonate de baryte précipité, peu à peu et en agitant. Une fois la liqueur saturée le peroxyde de fer est précipité et le manganèse est resté dissous. Quand il y a un excès de carbonate, on laisse reposer quelques heures, on jette sur un filtre et on lave. Dans la solution on précipite le manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque, on lave ce sulfure sur le filtre, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on le précipite par du carbonate de soude; on lave sur le filtre le carbonate de manganèse, on le calcine fortement et on pèse l'oxyde Mn^3O^4 produit.

Le mélange de peroxyde de fer et de carbonate de baryte qui est sur le filtre est dissous par l'acide chlorhydrique. On ajoute ensuite de l'acide sulfurique en léger excès pour précipiter le sulfate de baryte, et dans la liqueur filtrée on précipite le peroxyde de fer par de l'ammoniaque. Ce précipité bien lavé sur un filtre est desséché, puis calciné après avoir été séparé du filtre; celui-ci est incinéré sur une petite capsule de porcelaine, et sa cendre ajoutée au peroxyde de fer (1).

CHROME ET SES COMPOSÉS.

191. L'isomorphisme du protoxyde et du sesquioxyde de chrome avec les oxydes correspondants du manganèse et du fer conduit à placer le chrome à côté de ces deux métaux.

CHROME MÉTALLIQUE.

$Cr = 26,28.$

Ce métal a été découvert par Vauquelin, en 1797, dans le *plomb rouge* de Sibérie (*chromate de plomb*).

Il est gris, dur, brillant, d'une densité voisine de 6. Il est peu attaquable par l'eau et les acides.

(1) Voyez (194 *bis*) la séparation du fer d'avec l'alumine, la chaux, la magnésie, etc.; d'avec l'étain (201 *bis*); d'avec le plomb (214 *bis*).

OXYDES DE CHROME.

La série de ces composés est régulière et parallèle à celle des oxydes du manganèse :

Protoxyde..................	CrO,
Oxyde salin.................	Cr^3O^4,
Sesquioxyde................	Cr^2O^3,
Acide chromique............	CrO^3,
— perchromique..........	Cr^2O^7.

Le protoxyde est basique, ses sels sont peu stables et difficiles à préparer.

L'oxyde salin est très peu connu. Il en est de même de l'acide perchromique, qui se produit par l'action de l'eau oxygénée sur l'acide chromique et qui donne une solution éthérée d'une riche teinte bleue.

Sesquioxyde de chrome. — Il se présente à l'état de poudre verte ou de cristaux rhomboédriques.

On prépare l'oxyde amorphe par divers moyens reposant sur la désoxydation de l'acide chromique :

$$2\,CrO^3 = Cr^2O^3 + O^3.$$

Un d'eux consiste à calciner au rouge pendant une heure du soufre avec du bichromate de potasse :

$$S + KO\,2\,CrO^3 = KOSO^3 + Cr^2O^3.$$

Le produit de la calcination est lavé pour dissoudre le sulfate.

On obtiendra de beaux rhomboèdres verts de cet oxyde en dirigeant avec lenteur des vapeurs d'acide chlorochromique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

L'oxyde de chrome colore les verres et les poteries en vert ; cette couleur résiste au grand feu.

On connaît sous le nom de *vert Guignet* un hydrate, d'un beau vert émeraude, qu'on prépare en chauffant au rouge sombre 3 p. d'acide borique et 1 p. de bichromate de potasse. Il se produit un borate de chrome et de potasse, qui traité par l'eau se détruit en borate alcalin soluble et en sesquioxyde de chrome insoluble.

Caractères des sels de sesquioxyde. — Cet oxyde est une base faible, qui donne avec chaque acide deux sels, l'un violet, l'autre vert.

Les sels de la première espèce s'obtiennent à la température ordinaire, et les seconds se préparent par l'action de la chaleur sur les premiers.

Lorsqu'on verse un alcali dans les uns et dans les autres il se forme un précipité gris verdâtre, qui paraît identique; mais l'hydrate des sels violets est seul soluble dans un excès d'ammoniaque. Ces deux hydrates sont d'ailleurs solubles à froid dans un excès de potasse; ils se précipitent par l'ébullition.

Un composé du chrome chauffé au rouge avec de la potasse fournit une masse jaune (*chromate de potasse*).

Alun de chrome. — On donne le nom d'alun (174) à certains sulfates doubles, cristallisés dans le système régulier, isomorphes (194).

Il n'y a que la potasse, la soude et l'ammoniaque, d'une part, et les sesquioxydes de manganèse, de chrome et de fer, de l'autre, qui entrent dans la composition des aluns. L'alun de chrome est un très beau sel violet, qui a pour formule :

$$KOSO^3 + Cr^2O^3\,3\,SO^3 + 24\,HO.$$

192. **Acide chromique.** — On le prépare en dissolvant du bichromate de potasse à saturation dans de l'eau tiède, et en versant ensuite dans ce liquide une fois et demie son volume d'acide sulfurique. Il se sépare de petits cristaux très déliquescents, qu'on débarrasse de la majeure partie de l'acide sulfurique en les égouttant dans un entonnoir sur de l'amiante, et en les mettant à sécher sur des briques bien sèches.

La chaleur et les corps oxydables, comme l'acide sulfureux, le papier, etc., réduisent cet acide à l'état de sesquioxyde. Il oxyde l'alcool avec tant de violence que ce corps s'enflamme lorsqu'on en jette quelques gouttes sur de l'acide chromique bien sec.

La solution d'acide chromique a été employée avec succès comme caustique.

Chromates. — Cet acide forme des chromates neutres qui sont jaunes, et des bichromates qui sont rouges. On connaît surtout les chromates de potasse.

$$KOCrO^3,$$
$$KO2CrO^3.$$

Le bichromate de potasse se prépare avec le *fer chromé*, qui est le minerai du chrome.

Ce minéral, réduit en poudre, est chauffé au rouge avec le double de son poids de nitre : ce qui donne naissance à du chromate neutre de potasse, à du silicate alcalin et à du peroxyde de fer. On traite ce mélange par de l'eau acidulée au moyen de l'acide nitrique ou de l'acide acétique : la liqueur rougit par la transformation du chromate neutre en bichromate; la silice et le peroxyde de fer sont précipités. On filtre et l'on évapore le liquide, qui dépose de beaux cristaux orangés de bichromate.

La solution de ce sel jaunit en présence des alcalis, et donne par l'évaporation des cristaux jaunes de chromate neutre, isomorphes avec ceux de sulfate de potasse.

Les solutions de ces sels donnent avec les sels de plomb des précipités jaunes de chromate de plomb, appelés *jaune de chrome.*

Chlorure de chrome, Cr^2Cl^3. — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur un mélange intime de sesquioxyde de chrome et de charbon il se sublime de belles écailles, de la couleur des fleurs du pêcher, qui ont la composition du sesquichlorure.

Acide chlorochromique, CrO^2Cl. — Ce corps est un liquide brun, que l'on prépare, d'après M. Dumas, en distillant un mélange préalablement fondu de 10 p. de chlorure de sodium et 17 p. de bichromate avec 30 p. d'acide sulfurique. Il sert à préparer le sesquioxyde de chrome cristallisé.

ALUMINIUM ET COMPOSÉS.

193. L'isomorphisme de l'alumine avec les sesquioxydes de manganèse, de fer et de chrome, la production des aluns par ces quatre métaux, ne permettent pas de séparer l'aluminium des trois métaux précédents.

Emploi médical des composés de l'aluminium. — Le sulfate d'alumine est quelquefois employé comme antiseptique sur les ulcères. On s'en sert pour injecter les cadavres.

Les sels d'alumine sont astringents, et l'alun est fréquemment employé comme styptique et astringent.

ALUMINIUM.

L'aluminium, entrevu par M. Wohler en 1827, a été préparé à l'état de pureté et étudié par M. H. Deville, en 1854.

On l'extrait aujourd'hui de la *bauxite*, alumine ferrugineuse, que l'on rencontre auprès d'Alais. On la chauffe au rouge avec du carbonate de soude; il en résulte du peroxyde de fer insoluble et de l'aluminate de soude qui se dissout. On filtre, puis l'on traite l'aluminate par l'acide chlorhydrique :

$$Al^2O^3 3\,NaO + 3\,HCl = 3\,NaCl + Al^2O^3 + 3\,HO.$$

On évapore à sec l'alumine avec le tiers de l'eau salée qui la baigne, on mêle le résidu avec du charbon en poudre, et on soumet ce mélange calciné à l'action d'un courant de chlore sec. Il distille un chlorure double d'aluminium et de sodium, que l'on décompose au rouge par du sodium :

$$Al^2Cl^3NaCl + 3\,Na = 4\,NaCl + Al^2.$$

Ce métal, d'un blanc légèrement bleu, est très malléable, très ductile et très tenace; sa sonorité est remarquable; sa légèreté est très grande, car sa densité, 2,56, est celle du verre. Il fond vers 700°. L'air au rouge, l'eau bouillante, l'acide nitrique, l'hydrogène sulfuré ne l'attaquent pas, mais l'acide chlorhydrique et les solutions alcalines le dissolvent facilement.

On fabrique aujourd'hui des alliages d'aluminium et de cuivre nommés *bronzes d'aluminium*. Ils contiennent 5 à 10 d'aluminium pour 95 à 90 de cuivre. Ce bronze, qui se forge très bien, possède la couleur de l'or, il jouit d'une dureté considérable et il est peu oxydable.

ALUMINE.

$$Al^2O^3 = 51,50.$$

L'alumine anhydre se rencontre dans la nature en rhomboèdres; c'est après le diamant le plus dur des minéraux. A l'état de pureté elle est incolore, et porte le nom de *corindon*. Le rubis, le saphyr, l'améthyste, la topaze orientale sont du corindon coloré par des traces d'oxydes étrangers. La densité de ces pierres est de 4.

Ebelmen, puis MM. H. Deville et Caron ont reproduit le corindon. L'émeri est de l'alumine impure, qui, mêlée à de la gomme et appliquée sur du papier, sert à user et à polir.

L'alumine anhydre s'obtient en calcinant au rouge l'alun d'ammoniaque. C'est une poudre blanche, légère, tout à fait

insoluble dans l'eau, qui happe à la langue. Elle ne fond que dans le chalumeau oxyhydrique.

L'alumine hydratée se prépare en versant de l'ammoniaque ou un carbonate alcalin dans la solution d'un sel d'alumine. Elle se précipite sous forme d'une gelée qu'on lave tant que l'eau bleuit le tournesol. L'alumine hydratée sèche forme des flocons gélatineux, qui retiennent l'eau et les matières colorantes avec énergie. Si l'on précipite l'alumine d'un de ses sels en présence d'une matière colorante, l'alumine entraîne celle-ci à l'état insoluble, et la liqueur devient incolore : on donne le nom de *laques* à ces précipités colorés.

L'alumine forme avec les protoxydes de fer, de zinc, de magnésium, de véritables oxydes salins, $MOAl^2O^3$, qu'on appelle des *spinelles*, du nom de l'aluminate de magnésie qui a la transparence et la couleur du rubis, et qu'on appelle le *rubis spinelle*. Les spinelles cristallisent en octaèdres réguliers, et l'on peut considérer la pierre d'aimant Fe^3O^4, l'oxyde rouge de manganèse Mn^3O^4 comme des *spinelles* renfermant le même métal dans les deux oxydes : $Fe^3O^4 = FeOFe^2O^3$.

SULFATE D'ALUMINE.

$$Al^2O^3\,3\,SO^3 + 18\,HO.$$

Ce sel est déliquescent. Il s'obtient en chauffant vers 70° pendant quelques jours des argiles pures avec de l'acide sulfurique à 52°. On étend d'eau, on précipite le fer de la solution par un sulfure alcalin, on filtre et on évapore à sec.

ALUNS.

194. Nous savons qu'un alun est un sulfate neutre double, formé par un protoxyde et un sesquioxyde et contenant 24 équivalents d'eau.

L'alun d'ammoniaque $(AzH^4)OSO^3 + Al^2O^3 3\,SO^3 + 24\,HO$,
— de potasse........ $KOSO^3 + Al^2O^3 3\,SO^3 + 24\,HO$,

sont les seuls employés. Il suffit, pour les obtenir, de mélanger des solutions concentrées de sulfate d'alumine et de sel alcalin. La liqueur laisse déposer de beaux cristaux cubiques ou octaédriques.

L'alun de potasse est employé en pharmacie. Il avait à peu près disparu de l'industrie par suite de la rareté de la potasse,

mais il tend à y reparaître depuis l'exploitation des sels de Stassfurt.

On le fabrique en Picardie au moyen de schistes pyriteux et alumineux. Ces matières sont grillées; la pyrite fournit du sulfate de fer et de l'acide sulfurique :

$$FeS^2 + O^7 = FeOSO^3 + SO^3.$$

L'alumine s'empare de l'acide sulfurique libre, de sorte qu'en reprenant la masse grillée par l'eau les deux sulfates se dissolvent. Si l'on évapore la solution, le sulfate de fer, peu soluble, cristallise, et l'eau mère très concentrée fournit le sulfate d'alumine, que l'on mêle au sulfate de potasse.

On prépare depuis longtemps l'alun près de Rome en calcinant légèrement un minéral, appelé *alunite,* dont la formule est

$$3(Al^2O^3SO^3) + KOSO^3 + 9\,HO.$$

La matière reprise par l'eau donne de l'alumine insoluble, et de l'alun qui se dissout.

L'alun de potasse est cristallisé en cubes lorsqu'il a été préparé en présence d'une liqueur alcaline. Pour l'obtenir ainsi on ajoute à sa solution un peu de carbonate de soude, et on sépare le peroxyde de fer, qui se précipite s'il était ferrugineux.

Ce fait a de l'importance, parce que l'alun sert dans la teinture, et qu'il altère les couleurs lorsqu'il renferme du fer en dissolution.

L'alun cristallise en octaèdres réguliers dans les liqueurs non alcalines.

100 p. d'eau à	0°	dissolvent	3,3 d'alun,
—	100°	—	357,0 —

L'alun, chauffé modérément dans un creuset ou dans un têt en terre, fond et se boursoufle assez pour former un champignon volumineux, qui sort du vase. Cet alun, appelé en pharmacie l'alun *calciné,* se dissout en vingt à vingt-quatre heures dans 28 à 30 fois son poids d'eau froide.

La poudre d'alun est employée en médecine comme astringent et caustique.

On s'en sert pour *mordancer* les étoffes dans la teinture. A cet effet on plonge l'étoffe dans la solution alumineuse, puis dans le bain de teinture. La matière colorante se fixe sur la ...re, par suite de la tendance qu'elle possède à se déposer sur

l'alumine. L'alun sert encore à clarifier les eaux, à tanner les peaux (*mégisserie*).

Quand on verse une solution d'alun dans une solution d'acétate de plomb, il se forme un précipité de sulfate de plomb. Si l'on filtre, la liqueur contient de l'acétate d'alumine; une étoffe imbibée de cette solution devient imperméable (*Balard*).

Il existe au Groëland et dans l'Oural un minéral, la *cryolithe*, $Al^2O^3 3NaO + Al^2Fl^3 3NaFl$, qui sert de fondant dans la préparation de l'aluminium, et avec lequel on a essayé de fabriquer l'alumine et la soude en le calcinant avec du carbonate de chaux.

Kaolin, argile, poteries. — Nous avons vu (138) comment le feldspath fournit, en se décomposant, du silicate soluble qui est entraîné par les eaux, et du silicate d'alumine insoluble qui reste dans la roche. Le kaolin, c'est-à-dire la terre à porcelaine, est du silicate d'alumine pur; l'argile des potiers est du silicate d'alumine souillé de diverses substances et notamment de composés ferrugineux.

L'argile est très poreuse; aussi happe-t-elle fortement à la langue. Cette propriété joue un rôle important dans la nature; grâce à elle la terre conserve longtemps de l'eau pendant les sécheresses, et cette eau est aspirée peu à peu par les végétaux.

L'argile éprouve un grand retrait à la calcination, et reste poreuse; c'est pour éviter ce double inconvénient que dans les poteries on ajoute au silicate d'alumine, qui est la matière plastique, des substances dites *dégraissantes*, telles que le feldspath, la craie, le quartz et en outre un vernis, qui en fondant recouvre la poterie et empêche l'imbibition.

Verres. — Les verres sont des silicates multiples transparents, à peu près inattaquables par l'eau.

Le verre ordinaire de France est un silicate double de chaux et de soude préparé en fondant

10 p. de sable blanc,
3 ou 4 p. de carbonate de soude,
et 4 p. de craie.

Les verres de Bohême contiennent de la potasse au lieu de la soude. Le crown-glass, employé en optique, est un silicate de chaux et de potasse.

Le verre à bouteilles est un silicate d'alumine, de fer et de chaux.

M. de la Bastie a montré qu'en plongeant dans de l'huile

bouillante du verre fortement chauffé, il acquiert une grande résistance à la rupture (verre dit *incassable*).

Le cristal est un silicate double de potasse et de plomb que l'on fabrique avec

3 p. de sable pur,
2 p. de minium,
et 1 p. de carbonate de potasse.

Le flint-glass est un verre employé en optique, plus plombeux que le précédent. Le strass est encore plus riche en plomb.

L'émail doit son opacité à de l'acide stannique ou à du phosphate de chaux.

Les verres colorés sont produits par l'addition d'oxydes métalliques au verre blanc fondu.

Caractères des sels d'alumine. — Saveur douce et astringente.

Potasse, soude. — Précipité blanc d'alumine, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc à peu près insoluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Précipités blancs d'alumine et dégagement d'acide carbonique.

Calcinés avec de l'azotate de cobalt, ces sels fournissent une masse bleue d'aluminate de cobalt.

194 *bis*. Pour séparer l'alumine et l'oxyde de fer de la chaux et de la magnésie on commence par peroxyder le fer dans la liqueur par un peu d'acide nitrique, puis on verse de l'ammoniaque dans la solution. On filtrera le plus rapidement possible pour que l'acide carbonique de l'air n'intervienne pas en précipitant la chaux.

Pour séparer l'alumine de l'oxyde de fer recueillis sur le filtre on redissoudra le mélange bien lavé de ces oxydes dans l'acide chlorhydrique, et on fera bouillir la liqueur avec de la potasse en excès : l'alumine restera dissoute et l'oxyde de fer sera précipité. On recueillera celui-ci sur un filtre, on le lavera, et on l'incinérera. La solution d'alumine sera sursaturée par l'acide chlorydrique et précipitée par un excès de carbonate d'ammoniaque, puis l'alumine sera recueillie sur un filtre qu'on lavera et incinèrera.

NICKEL ET COBALT.

Ni et Co = 29,5.

195. On trouve dans la nature un minéral, nommé *kupfer-nickel*, qui renferme du soufre, de l'arsenic et deux métaux nouveaux, le nickel et le cobalt. On connaît aussi plusieurs arséniures ou sulfures naturels de ces métaux, et il est rare qu'un minéral contienne l'un d'eux à l'excluison de l'autre.

Ces arséniures ou ces arséniosulfures, grillés pour chasser l'arsenic et le soufre, puis fondus avec du sable et du carbonate de potasse, donnent un beau verre bleu, appelé *smalt*, qui contient tout le cobalt et qui lui doit sa couleur; réduit en poudre fine, il forme le *bleu d'azur*. On trouve au fond du creuset un culot, nommé *speiss*, qui contient le nickel et un peu d'arsenic et de soufre; cette matière grillée est livrée au commerce en petits cubes qui entrent dans la composition du maillechort, alliage de cuivre, de zinc et de nickel renfermant autrefois

50 de cuivre,
25 de zinc,
25 de nickel.

Aujourd'hui l'on emploie beaucoup moins de ce dernier métal.

Le nickel et le cobalt sont durs, réfractaires, magnétiques, comme le fer, et ils en ont les principales propriétés chimiques. Les oxydes NiO, CoO fournissent des sels assez analogues aux sels de fer, et dont voici les caractères.

Réactifs.	Sels de nickel.	Sels de cobalt.
Couleur.	Solutions vertes à froid, jaunes à chaud.	Solutions rosées à froid, d'un bleu foncé à chaud (*encre sympathique*).
Potasse, soude.	Précipité vert insoluble, noircissant en présence du chlore.	Précipité d'abord bleu, puis rose, brunissant en présence du chlore, ou même à l'air.
Sulfures alcalins.	Précipité noir.	Précipité noir.
Carbonates et phosphates.	Précipité vert.	Précipité couleur fleur de pêcher.
	Ces sels colorent les fondants en vert.	Ces sels colorent les fondants en bleu.

La grande inoxydabilité du nickel le fait employer aujourd'hui pour recouvrir les objets en fer facilement oxydables au contact des mains ou de l'air (*poids, instruments de chirurgie*, etc). On le produit en décomposant par la pile le sulfate double de nickel et d'ammoniaque. Le prix du revient de 1gr de nickel couvrant suffisamment 1 décimètre carré n'est que de 10 centimes environ.

M. Garnier a trouvé dans la Nouvelle-Calédonie des gisements abondants d'un hydrosilicate de nickel et de magnésie qui a reçu le nom de *Garniérite* et dont la formule est :

$$NiOMgOSiO^2.$$

Il contient 5 à 11 pour 100 d'eau combinée. A l'état de pureté il est d'un vert émeraude très pur, et il renferme 12 à 14 0/0 de nickel, mais on en trouve rarement plus de 10 pour 100.

Ce minerai diffère de ceux qu'on exploite en Suède, en Allemagne et en Italie depuis longtemps en ce qu'il ne renferme ni soufre, ni arsenic.

Le minerai pulvérisé, et lavé méthodiquement à l'acide chlorhydrique pour dissoudre la magnésie, le fer, etc., est fondu avec du charbon et du carbonate de soude, et il en résulte du nickel ne contenant souvent que 1 pour 100 de carbone.

ÉTAIN, BISMUTH.

Dans une classification rationnelle ces deux corps devraient être étudiés à côté du silicium et de l'antimoine.

ÉTAIN MÉTALLIQUE.

$$Sn = 59.$$

196. L'étain ne fournit pour ainsi dire pas de préparations à la médecine. On employait autrefois l'étain métallique comme vermifuge, il est abandonné. On se sert quelquefois d'un amalgame d'étain dans ce cas, mais c'est un médicament mauvais et même dangereux.

État naturel. — On rencontre le bioxyde d'étain (*cassitérite*) en filons dans le granite et dans le quartz, ou en grains cristallins dans des sables d'alluvion. On l'exploite à Malacca et à Banca, en Bohême, en Saxe, dans le Cornouailles et depuis quelques années en Australie, dont les mines sont très florissantes. On en a trouvé en Bretagne.

Extraction. — Les blocs de granite ou de quartz sont brisés et triés à la main. Les parties pures sont traitées de suite, les portions mauvaises sont réjetées, et celles qui contiennent du minerai disséminé dans la gangue sont broyées sous des pilons (*boccards*), et séparées de la gangue par des lavages dans des appareils divers où le sable est séparé de l'oxyde en vertu de la forte densité de ce dernier.

Le minerai, ainsi purifié, est alors chauffé avec du charbon dans un four à réverbère ou dans une sorte de petit haut fourneau, nommé four à *manche* ou four à *cuve*.

197. Propriétés. — L'étain est un métal qui a une blancheur voisine de celle de l'argent. Il dégage par le frottement une odeur de marée. Sa densité est 7,30. Il est en général cristallisé, et, lorsqu'on ploie un barreau d'étain, le frottement des cristaux les uns contre les autres détermine un bruit, connu sous le nom de *cri du pli*. On met en évidence les cristaux d'étain en chauffant quelques instants une lame de fer-blanc, et en la frottant avec de l'eau régale, ou en l'immergeant dans ce liquide. La couche d'étain de la surface est enlevée, et de beaux cristaux moirés apparaissent. Ces plaques moirées, recouvertes d'un vernis coloré, sont quelquefois employées sous le nom de *moiré métallique*. L'étain ne devient pas cassant sous le marteau et le laminoir, ce qu'on exprime en disant qu'il ne *s'écrouit pas*. Sa malléabilité est grande, sa ténacité et son élasticité faibles.

Il fond à 228° : aussi peut-on le couler dans une carte; par l'agitation dans une boîte il se solidifie en poudre ou en petits grains.

L'étain, peu altérable à froid, se recouvre d'un oxyde grisâtre lorsqu'il est fondu. Il brûle facilement dans le chlore. Il se combine directement au soufre.

Ce métal décompose l'eau vers le rouge. Il n'attaque l'acide azotique que s'il est dilué : l'eau et l'acide sont décomposés, il se forme de l'ammoniaque. L'acide sulfurique l'attaque s'il est concentré et chaud. L'acide chlorhydrique le change à froid en protochlorure et ce moyen sert à le séparer de l'antimoine (201 *bis*).

Chauffé avec les solutions alcalines, il décompose l'eau et fournit des stannates.

Le *fer-blanc* est de la tôle recouverte d'étain, qui se fabrique en immergeant, à plusieurs reprises, de la tôle dans un bain de suif chauffé, puis dans de l'étain fondu.

L'étamage du cuivre se fait simplement en frottant de l'étain

fondu contre l'objet décapé par de l'acide chlorhydrique étendu et par du sel ammoniac.

Ce métal n'est pas vénéneux; comme, en outre, il s'altère fort peu, on en fabrique de la vaisselle, des mesures, des comptoirs pour le vin, des feuilles minces pour envelopper le chocolat. On a, dans ces années dernières, introduit du plomb dans l'étain destiné à ces usages; or, comme le plomb est vénéneux, cette innovation est fort dangereuse, et c'est à juste titre que les auteurs ont été poursuivis.

OXYDES D'ÉTAIN.

198. On connaît deux oxydes de l'étain :

le protoxyde... SnO,
le bioxyde..... SnO^2 (acides stannique et métastannique).

Protoxyde, $SnO = 67$.— Il s'obtient à l'état d'hydrate blanc en versant un carbonate alcalin ou mieux de l'ammoniaque dans une solution de protochlorure d'étain; cet hydrate se transforme, quand on le chauffe, en oxyde anhydre de teinte olive. Cet oxyde est rouge si l'on évapore à sec le liquide sans avoir enlevé par des lavages l'ammoniaque et le sel ammoniacal formé dans la liqueur. L'hydrate de protoxyde d'étain est soluble dans la potasse et dans la soude; si l'on évapore ces stannites alcalins dans le vide, il se dépose de l'oxyde anhydre en cristaux noirs.

Bioxyde d'étain, $SnO^2 = 75$.— Cet oxyde constitue la *cassitérite* naturelle, qui cristallise dans le système tétragonal.

Lorsqu'on traite l'étain par l'acide nitrique étendu, une violente réaction se déclare, et une poudre blanche se précipite. Elle constitue l'acide métastannique $Sn^5O^{10} + 10HO$; chauffée vers 100°, elle perd la moitié de cette eau; traitée par les alcalis, elle fournit des composés incristallisables, dont la formule est:

$$MO4HOSn^5O^{10}.$$

Quand on verse une solution de carbonate de soude dans une solution de bichlorure d'étain, il se produit une poudre blanche, appelée l'*acide stannique*; sa formule est SnO^2HO. L'hydrogène de ce corps est remplaçable par le potassium et le sodium; les sels obtenus sont cristallisables. Cet hydrate diffère en outre du précédent en ce qu'il se dissout dans les acides.

SULFURES D'ÉTAIN.

199. Il en existe deux; leurs formules SnS, SnS^2 correspondent

à celles des oxydes. On les obtient à l'état hydraté en versant de l'hydrogène sulfuré dans un sel de protoxyde ou de bioxyde; le premier est marron, le second est jaune; tous deux sont des *sulfacides :* ils sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les sulfures alcalins.

Le bisulfure anhydre est désigné par le nom d'*or mussif*. On le prépare en chauffant au bain de sable 12 p. d'étain, 6 p. de mercure, 7 p. de soufre et 6 p. de sel ammoniac. Le bisulfure est sublimé dans les parties supérieures du vase par le mercure et le sel ammoniac, sous forme d'un pain formé d'écailles jaunes d'or brillantes, onctueuses, avec lesquelles on bronzait autrefois le bois.

CHLORURES D'ÉTAIN.

200. Il en existe deux; ils correspondent aux oxydes et aux sulfures.

Protochlorure, SnCl2HO. — C'est le seul sel d'étain usité. On le prépare en dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique et en évaporant la liqueur à sec. Il se solidifie en aiguilles cristallines, de saveur très styptique. Il se dissout dans un peu d'eau, mais une grande quantité de ce liquide y produit un dépôt d'oxychlorure, à moins que l'on n'ait ajouté préalablement de l'acide chlorhydrique.

C'est un agent réducteur énergique; il ramène le chlorure d'or à l'état métallique, le bichlorure de mercure à l'état de protochlorure et même de mercure métallique. En teinture, il sert à ronger, sur certains points des étoffes, les couleurs aux sesquioxydes de fer et de manganèse en les désoxydant : il se forme un sel de protoxyde de ces métaux qui est dissous par l'eau.

201. **Bichlorure d'étain.** — Ce corps, appelé *liqueur de Libavius*, se prépare en dirigeant du chlore sec sur de l'étain placé dans une cornue qu'on chauffe légèrement; le bichlorure distille (*fig.* 95.)

C'est un liquide très fumant, bouillant à 120°. Il s'unit à l'eau avec violence, et il peut donner naissance à des cristaux de l'hydrate $SnCl^2 5HO$, si l'on n'emploie qu'une petite quantité de ce liquide.

L'étain, traité par l'eau régale, fournit un mélange des deux chlorures, nommé la *composition d'étain.*

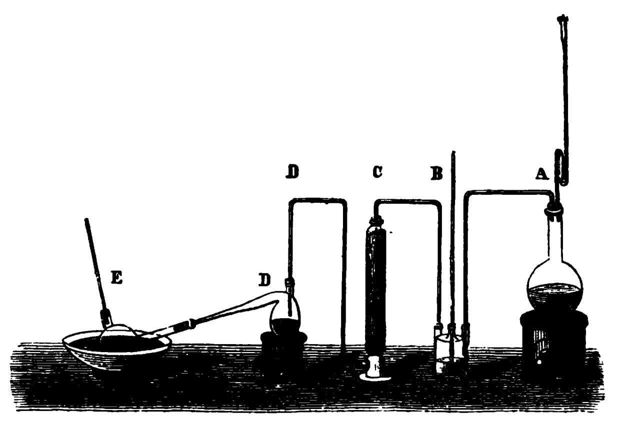


Fig. 95.

CARACTÈRES DES DISSOLUTIONS D'ÉTAIN.

Réactifs.	Sels de SnO.	Sels de SnO^2.
Potasse, soude.	Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif, brunissant quand on le chauffe.	Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif, ne noircissant pas quand on le chauffe.
Ammoniaque.	Précipité blanc, insoluble.	Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.
Acide sulfhydrique.	Précipité marron, soluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.	Précipité jaune soluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.
Sels d'or, de mercure.	Précipité d'or, de mercure.	Pas de précipité.

201 *bis*. Pour analyser un alliage d'étain et de fer, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on en précipite l'étain au moyen d'une lame de zinc. Quant au fer, on le précipite dans la liqueur à l'état de sesquioxyde.

On a quelquefois de l'antimoine allié à de l'étain. La matière étant en lames ou en fragments menus, on en pèse 1 gr. qu'on traite par l'acide chlorhydrique : l'étain se dissout et l'antimoine se précipite. On recueille celui-ci, on le dessèche à une

basse température et on en prend le poids. La séparation ne réussit que si la quantité d'étain est beaucoup plus grande que celle d'antimoine. Dans le cas où il n'en serait pas ainsi, on ajouterait un poids connu d'étain qu'on retrancherait ensuite.

Dans le cas où la liqueur contiendrait du fer, du zinc, etc., on commencerait par en précipiter l'étain et l'antimoine par une lame de zinc. Souvent on précipite ensemble l'étain et l'antimoine à l'état de SnO^2 et de SbO^5; on les chauffe dans un petit creuset avec du cyanure de potassium pendant quelques minutes, on détache le culot, et on le traite par l'acide chlorhydrique.

BISMUTH ET COMPOSÉS.

$Bi = 210.$

Emploi des composés du bismuth en médecine. — Le bismuth n'offre guère à la médecine qu'une préparation, le sous-nitrate. Cependant on ordonne quelquefois l'hydrate de l'oxyde de bismuth, et le lactate de ce métal. Le sous-nitrate est un bon médicament dans les gastralgies.

202. **Extraction, propriétés du bismuth.** — La nature nous offre ce corps à l'état natif; sa métallurgie consiste à le séparer de sa gangue en le fondant dans des tubes en fer inclinés. On le débarrasse du soufre, de l'antimoine et de l'arsenic, qu'il contient fréquemment, en le chauffant au rouge, deux ou trois fois avec le vingtième de son poids de nitre qui change ces corps étrangers en une scorie de sulfate et d'arséniate alcalin.

On traite depuis quelque temps un sulfure de bismuth, de cuivre et de fer venant de Bolivie (M. Valenciennes). Il est grillé, puis fondu avec du charbon et un mélange de chaux, de spath fluor et de carbonate de soude : le bismuth est réduit, et les sulfures de fer et de cuivre forment une couche liquide qui surnage le bain de bismuth et qu'on en sépare sans difficulté.

Le bismuth est un métal blanc rougeâtre, remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise; ses cristaux sont des rhomboèdres. Il se brise sous le laminoir ou le marteau, et il se pile avec facilité. Sa densité est 9,8. Il fond à 264°, et il est, comme la glace relativement à l'eau, plus lourd à l'état liquide qu'à l'état solide.

Ce métal s'altère à peine à froid dans l'air et dans l'eau; il brûle au rouge dans l'air et donne l'oxyde BiO^3. Il brûle dans le chlore à une température peu élevée.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ne l'attaquent que s'ils sont concentrés et bouillants ; l'acide azotique réagit sur lui très énergiquement.

OXYDES.

203. On en connaît deux : ils ont pour formules BiO^3, BiO^5.

On prépare l'oxyde BiO^3 par le grillage du métal ou mieux en calcinant l'azotate. Si l'on verse de la potasse dans une solution de nitrate de bismuth, l'oxyde se précipite à l'état d'hydrate. Ce composé, lavé, séché à une température modérée, a été indiqué pour remplacer le sous-nitrate. L'oxyde anhydre est jaune, fusible ; ce liquide perce très rapidement les creusets de terre.

L'oxyde BiO^5 est sans intérêt ; il se prépare, en combinaison avec la potasse, en dirigeant un courant de chlore dans l'oxyde BiO^3 en suspension dans de l'eau chargée de potasse.

Sous-nitrate de bismuth, magistère de bismuth. — On verse dans un matras 150 grammes d'acide nitrique à 1,42, et 150 grammes d'eau, puis on y ajoute par petites portions 200 grammes de bismuth en poudre grossière. Lorsque tout est introduit, on porte la liqueur à l'ébullition pour compléter la dissolution, et on la décante dans une capsule de porcelaine. On évapore la liqueur aux 2/3, et on l'abandonne au refroidissement si l'on se propose de préparer le nitrate neutre cristallisé $BiO^3 3AzO^5 + 3HO$.

Si l'on a pour but de préparer le sous-nitrate, on verse le liquide dans 40 fois son poids d'eau, en agitant le mélange continuellement. Il se forme un précipité blanc, très abondant, de sous-nitrate qu'on lave plusieurs fois par décantation et qu'on fait égoutter, puis sécher sur un filtre ou sur une assiette.

Le liquide, surnageant le précipité, est formé de nitrate de bismuth extrêmement acide ; sursaturé par l'ammoniaque, il fournit un précipité d'oxyde hydraté.

Le sous-nitrate de bismuth est d'un blanc nacré, il est attaqué par les vapeurs sulfhydriques et par certaines matières organiques. Les médecins l'emploient en poudre, et sous forme de crème délayée dans l'eau (*M. Quesneville*).

Le sous-nitrate ne doit pas être précipité par une eau calcaire sulfatée, parce que si le métal contient du plomb il se trouve dans le produit à l'état de sulfate insoluble. (*M. Riche.*)

La neutralisation, complète ou voisine, de la liqueur par l'ammoniaque ou un carbonate alcalin y introduira le plomb et

les oxydes des métaux étrangers qui sont dans la liqueur.

Le sous-nitrate précipité par l'eau de pluie ou peu calcaire contient 14 à 15 p. 100 d'acide nitrique, tandis que les sous-nitrates, précipités en liqueur presque neutre, ou par une eau de puits très calcaire, n'en renferment que 1 à 4 p. 100. (*M. Riche.*)

D'après M. Ditte, l'eau pure ou légèrement nitrique décompose le sel neutre en acide nitrique et en sous-nitrate cristallisé $BiO^3 AzO^5$ plus ou moins hydraté.

A 10° la décomposition cesse d'avoir lieu lorsqu'il y a 83 gr. d'acide par litre. Il y a pour chaque température une quantité d'acide libre qui limite la décomposition ou la production du sel neutre.

Le sel basique cristallisé est décomposé par l'eau et se change en une matière amorphe qui, après un lavage prolongé, a pour composition $2(BiO^3) AzO^5$. Les sous-nitrates du commerce sont des mélanges de ces deux sels basiques.

Chlorure de bismuth. — Ce corps, $BiCl^3$, constitue une matière déliquescente qui se transforme, au contact de beaucoup d'eau, en une poudre blanche d'oxychlorure BiO^2Cl, appelée le *blanc de perle,* qui a l'inconvénient de noircir au contact des émanations sulfhydriques. Ce chlorure s'obtient en dirigeant du chlore sec sur du bismuth légèrement chauffé.

Caractère des sels de bismuth. — Incolores, décomposables par l'eau. La présence des matières organiques, acides tartrique, citrique, n'empêche pas la précipitation des sels de bismuth comme celle des composés d'antimoine.

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité blanc insoluble.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun ou noir, noir insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Du sulfure de bismuth chauffé à l'abri de l'air donne du bismuth. Le bismuth est très aisément réduit à l'état métallique de ses divers composés.

Phosphates solubles. — Précipité blanc insoluble dans l'acide nitrique étendu. Ce corps avait été proposé par M. Chancel pour le dosage de l'acide phosphorique.

PLOMB ET COMPOSÉS.

204. Ce métal devrait être placé dans la famille du barium, du strontium et du calcium.

Les préparations du plomb sont fréquemment usitées pour

l'usage externe. Elles sont fort rares, au contraire, pour l'usage interne, et c'est à juste titre, car les composés du plomb sont des agents toxiques énergiques.

PLOMB MÉTALLIQUE.

Pb = 103,5.

205. **État naturel. Métallurgie.** — Le minerai du plomb est la galène, PbS. Il est préparé comme celui d'étain (196), puis il est traité par une des méthodes suivantes.

On exploite en Grèce (Laurium), et en Sardaigne (Malfidanô) des mines dans lesquelles la calamine qui est le produit principal, est associée à la blende, à la galène et au carbonate de plomb.

1° *Procédé par réaction.* — La galène est grillée imparfaitement dans un four à réverbère, ce qui donne un mélange de sulfate, d'oxyde et de sulfure de plomb. Ces matières sont ensuite fortement chauffées dans le même four, mais en ayant soin de clore toutes les ouvertures : du plomb est le produit de cette réaction qui peut s'exprimer par les deux égalités suivantes :

$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO^2,$$
$$PbOSO^3 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO^2.$$

2° *Procédé par réduction.* — La galène est fondue dans des fours à cuves avec du fer :

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Il se forme, outre le plomb, des sous-sulfures de plomb, qu'on appelle des *mattes*. On grille celles-ci, puis on les fond avec du fer, du charbon et des scories.

Essai de la galène. — On fond dans un creuset 500 gr. de potasse solide, on y fait tomber peu à peu 100 gr. de galène, on agite avec un barreau en fer tant qu'il se forme des globules de plomb sur cette tige, et on chauffe plus fortement pendant un quart d'heure, pour réunir le plomb. Lorsque le creuset est froid, on le casse, on détache le culot de plomb, on le bat sous le marteau pour détacher les scories, et on le pèse.

Propriétés. — Le plomb est gris à reflet bleu, assez mou pour être rayé par l'ongle et pour noircir le papier. Grâce à cette mollesse, ce métal rend les plus grands services pour conduire l'eau et le gaz à travers les sinuosités des appartements. Ces tuyaux sont sans soudure; ils sont fabriqués, comme le ver-

micelle, en forçant le métal, ramolli par la chaleur, à passer dans des rainures en fer.

Il est malléable et ductile, il ne s'écrouit pas par la pression, il est peu tenace, sa densité est 11,3. Il fond vers 335° et il répand des vapeurs au rouge.

Le plomb se ternit à l'air. Fondu, il se couvre d'une poudre jaunâtre de protoxyde. Dans l'eau distillée il donne rapidement naissance à des flocons blancs d'hydrocarbonate de plomb : du plomb entre en dissolution et l'eau acquiert des propriétés toxiques. La présence de certains corps et notamment celle du sulfate, du carbonate de chaux et même de l'acide carbonique qui se trouvent toujours dans les eaux terrestres, empêche cette dissolution, de telle sorte que les conduites d'eau en plomb sont sans danger pour la plupart des eaux telluriques, celles de Paris notamment.

Il n'en serait pas de même pour les eaux de drainage qui, ayant filtré dans le sol en présence de matières azotées, renferment des nitrates ou des nitrites.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique n'attaquent le plomb que s'ils sont concentrés et bouillants. L'acide nitrique réagit au contraire sur ce métal avec facilité.

Les acides organiques attaquent sensiblement le plomb en présence de l'air; aussi doit-on proscrire ce métal de la fabrication des mesures à liquides, de la vaisselle, des pompes à bière, etc.

OXYDES DE PLOMB.

206. On connaît les composés :

Pb^2O.........	sans intérêt;
PbO..........	*massicot* s'il est en poudre, *litharge* s'il est en cristaux préparés par fusion;
PbO^2.........	*Acide plombique, oxyde puce;*
$2\,PbOPbO^2$....	*minium.*

Protoxyde, $PbO = 111{,}5$, *massicot.* — On chauffe à l'air du plomb fondu. L'oxyde nage sur le bain; on l'enlève avec des rables, puis on le broie, et on le lave à grande eau. Le massicot est entraîné par l'eau, et le plomb, qui s'était attaché à l'oxyde, se précipite au fond des cuves à laver où il est repris et refondu.

Le massicot sert à la fabrication du minium et de la céruse.

Litharge. — La litharge s'obtient en fondant le massicot; elle est le résidu de la coupellation des plombs argentifères.

La litharge varie de couleur avec la vitesse du refroidissement; elle est tantôt jaune, tantôt rouge. Maintenue longtemps en fusion, elle dissout des quantités notables d'oxygène qui se dégage au moment de la solidification.

L'oxyde de plomb est jaune, fusible vers le rouge. Le charbon et l'hydrogène le réduisent facilement. Il est à peine soluble dans l'eau; cette solution verdit le sirop de violettes. Il forme des sels avec les divers acides; cette basicité le rend capable d'attaquer les creusets en terre par suite de la formation d'un silicate fusible, et de se carbonater à l'air. L'acide acétique le dissout très facilement.

Il se dissout dans la potasse, la soude et la chaux, et il forme des corps salins, appelés *plombites*. Le plombite de chaux sert à faire une teinture pour les cheveux.

La litharge est employée en pharmacie pour la fabrication des emplâtres.

Minium. — Ce corps se prépare en grillant dans l'air le massicot à une température inférieure à son point de fusion. L'opération se fait en grand parce que le minium est une substance très employée dans la peinture et dans la fabrication du cristal.

On chauffe le massicot dans des caisses en tôle, à une température voisine de 300°, jusqu'à ce que la couleur soit devenue d'un beau rouge. Sa composition varie suivant la durée de l'oxydation, mais on ne peut pas obtenir de minium qui renferme au delà d'un équivalent de bioxyde pour deux de protoxyde. On a isolé le composé $PbO^2 2\ PbO = Pb^3O^4$.

On obtient un minium de couleur orangée, appelé *mine orange*, en calcinant vers 300° le carbonate de plomb.

La chaleur rouge décompose le minium en protoxyde et en oxygène, la lumière le noircit. Les acides le transforment en bioxyde qui se précipite, et en un sel de protoxyde.

Le minium est quelquefois mélangé à de l'oxyde de fer ou à de la brique. Si le minium est pur, il se dissoudra dans l'eau aiguisée d'acide azotique à laquelle on aura ajouté un petit fragment de sucre ; s'il est impur, les matières étrangères formeront un dépôt dans le fond du vase. Si le minium contenait du sulfate de plomb, on l'enlèverait au moyen de l'acétate d'ammoniaque, qui dissout ce dernier, et on le trouverait dans la liqueur filtrée.

Bioxyde, $PbO^2 = 119{,}50$. — On le prépare en faisant bouillir, pendant une demi-heure environ, du minium avec de l'acide azotique étendu d'eau. On jette sur un filtre; la liqueur est une solution d'azotate de plomb, le bioxyde de plomb reste sur le filtre.

Le soufre, broyé avec le bioxyde de plomb bien sec, s'enflamme. Cet oxyde absorbe l'acide sulfureux par l'agitation avec ce gaz :

$$SO^2 + PbO^2 = PbOSO^3.$$

C'est un réactif oxydant usité en chimie organique.

Il se dissout dans les solutions concentrées d'alcalis, et il forme des plombates, sels peu stables (*M. Fremy*).

SELS DE PLOMB.

Azotate de plomb, $PbOAzO^5 = 165{,}50$. — Ce sel se forme quand on chauffe le protoxyde de plomb ou le plomb avec de l'acide azotique étendu. L'évaporation de la liqueur le fournit en octaèdres réguliers peu solubles. Ce sel soumis à la calcination donne de l'acide hypoazotique (58).

207. **Carbonate de plomb. Céruse.** — Ce sel se rencontre dans la nature avec la forme de l'arragonite. La céruse est un hydrocarbonate de plomb qui se rapproche de la composition :

$$2(PbOCO^2)PbOHO.$$

On fabrique ce corps en traitant les acétates basiques de plomb par l'acide carbonique : tout l'oxyde de plomb, en excès sur la quantité nécessaire pour former de l'acétate neutre, se précipite à l'état de céruse. Le procédé le plus ancien est exploité dans le nord de la France, il est désigné par le nom de *procédé hollandais.*

On place de champ dans un creuset des lames de plomb enroulées sur elles-mêmes, après avoir versé du vinaigre de basse qualité dans le fond de ce vase. On dispose beaucoup de ces creusets dans du fumier chaud ou de la tannée, etc., en ayant soin de les recouvrir de lames de plomb, et on les laisse ains 30 à 40 jours. Le vinaigre, évaporé par la chaleur du fumier, forme sur les lames du sous-acétate qui est transformé en carbonate par l'acide carbonique produit par la fermentation. On retire et on bat ces lames pour détacher la céruse, et on les place de nouveau dans les creusets.

Thenard a donné un procédé plus rationnel qui se résume à

ceci : du protoxyde de plomb est changé en sous-acétate par le contact avec de l'acide acétique. Ce sous-acétate, soumis à un courant d'acide carbonique, fournit un dépôt de céruse, et régénère l'acétate neutre, lequel, théoriquement parlant, sert à former de nouveau du sous-acétate qu'on décompose par de l'acide carbonique, et ainsi de suite. MM. Bruzon et Cie exploitent avec succès ce procédé à Portillon, près de Tours.

La céruse est rarement pure dans le commerce. Souvent on l'additionne de sulfate de baryte, quelquefois de craie, de sulfate de plomb, et d'oxyde de zinc. Si la céruse renferme du sulfate de baryte ou de plomb, elle ne se dissoudra pas totalement dans l'eau acidulée par l'acide nitrique. On reconnaîtra le sulfate de plomb à ce que le résidu, bien lavé pour enlever tout le sel de plomb soluble, noircira par l'hydrogène sulfuré, et on pourra l'enlever par l'acétate d'ammoniaque qui le dissout très facilement.

Pour reconnaître la chaux (*craie*) on évaporera la solution et on reprendra le résidu par l'alcool : l'azotate de chaux se dissoudra dans l'alcool.

Pour constater la présence de l'oxyde de zinc, on dissoudra la matière dans de l'acide nitrique très étendu, et on fera passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré. La solution étant acide, le plomb seul sera précipité; on filtrera et l'on cherchera le zinc dans la solution.

Si la céruse avait été broyée à l'huile on commencerait par enlever celle-ci en lavant deux ou trois fois le produit à l'éther.

Chromates de plomb ou jaunes de chrome. — On prépare les jaunes de chrome en versant une solution de sel de plomb dans un chromate dissous.

La concentration de la liqueur, l'élévation de température, l'addition d'un alcali, varient et foncent considérablement la teinte.

208. **Sulfure de plomb, galène**, PbS.— Ce corps se présente en cristaux d'un noir bleuâtre, métalliques, du système cubique, ayant une densité égale à 7,5. Il est fusible au rouge et volatilisable.

L'oxygène ou l'air changent la galène en oxyde et en sulfate; le fer la réduit : tels sont les deux principes sur lesquels repose l'extraction du plomb (205).

On l'emploie sous le nom d'*alquifoux* pour faire un vernis à la surface des poteries communes.

Chlorure de plomb. — Ce corps se prépare en versant un

sel de plomb dans un chlorure soluble. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche à peine soluble dans l'eau bouillante. Il fond au rouge. Si l'on ajoute de la litharge à ce chlorure en fusion, on obtient des corps employés en peinture sous les noms de jaune *minéral*, de jaunes de *Paris*, de *Vérone*, de *Türner*.

Iodure de plomb, PbI = 230,5. — On verse une solution froide d'iodure de potassium dans du nitrate de plomb dissous jusqu'à ce qu'il cesse de se produire un précipité jaune. On lave et on sèche ce précipité. Ce sel est très peu soluble dans l'eau froide; il se dissout notablement dans l'eau bouillante, surtout s'il y a de l'iodure alcalin en dissolution; on l'obtient en cristaux nacrés par le refroidissement de cette solution. Ce corps, dont l'action a été exagérée à une certaine époque, est employé en pommade comme résolutif dans divers cas d'engorgements.

209. Caractères des sels de plomb. — Incolores, à saveur douce, puis astringente, très vénéneux.

Potasse, *soude*. Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfurique, *sulfates*. Précipité blanc, un peu soluble dans l'acide sulfurique, très soluble dans l'acétate d'ammoniaque.

Acide chlorhydrique, *chlorures*. Précipité blanc, un peu soluble à froid, notablement à chaud.

Iodures. Précipité jaune, soluble comme le précédent.

Chromates alcalins. Précipités jaunes.

Acide sulfhydrique. Précipité noir, insoluble dans les sulfures alcalins. Avec un polysulfure le précipité est brun ou rougeâtre.

On dose ordinairement le plomb à l'état de sulfate. On trouvera (214 *bis*) un moyen de séparation très pratique du plomb, du cuivre, de l'étain et de divers autres métaux que j'ai récemment publié.

Empoisonnements par le plomb. Stupéfiants. — Les composés du plomb sont des agents toxiques redoutables. Ils ne produisent pas d'irritation comme les corrosifs (71), ils n'agissent pas par altération générale comme les hyposthénisants (95). Ils affectent spécialement le système nerveux, et font partie d'une nouvelle classe de poisons appelés les *stupéfiants*.

Leur influence se manifeste par de la céphalalgie, des défaillances, des vertiges, des vomissements, un gonflement de l'abdomen. A la suite de ces symptômes vient du délire, un embarras

dans la respiration, et une paralysie plus ou moins générale.

L'intoxication lente est malheureusement assez commune parce que l'on se sert quelquefois de réservoirs et d'ustensiles, contenant du plomb, pour renfermer des liquides alcooliques, des conserves alimentaires; parce que le sulfure de plomb (*alquifoux*) entre dans le vernis de divers vases destinés à faire cuire les aliments, et que l'oxyde de plomb fait la base de certains cosmétiques.

Les plombiers, les potiers, les peintres en bâtiments, les ouvriers des fabriques de minium et de céruse sont souvent atteints d'affections saturnines.

On a trouvé dernièrement du plomb dans le pain de certains boulangers de Paris qui avait été signalé comme de mauvaise nature. Ce fait tenait à ce que l'on avait employé des bois de démolition pour chauffer le four, et le plomb provenait des peintures au blanc de plomb déposées sur ces bois.

On trouve quelquefois du plomb dans le vinaigre à cause des vases dans lesquels on le conserve. On en a rencontré aussi dans le vin parce qu'on employait de la litharge pour diminuer son acidité. On a signalé sa présence dans certaines eaux qui avaient séjourné longtemps dans des tuyaux en plomb, dans les eaux qui proviennent des appareils distillatoires à bord des navires. On reconnaîtrait la présence du plomb en évaporant 2 ou 3 litres d'eau, reprenant le résidu par quelques gouttes d'acide nitrique, et en évaporant tout à fait à sec pour chasser l'acide. On reprend alors par l'eau et on essaie la liqueur.

Le plomb est absorbé peu à peu par les voies digestives ou respiratoires, et même par la peau; et, comme son élimination est très faible, au bout de quelque temps il s'est accumulé en proportions assez notables pour amener l'intoxication. Celle-ci se déclare quelquefois avec rapidité, mais d'ordinaire elle n'apparaît qu'après plusieurs semaines, plusieurs mois même. Le visage devient jaune pâle, les forces diminuent, le corps s'amaigrit, les gencives se bordent d'un liséré bleuâtre de sulfure de plomb, l'haleine devient fétide, la sensation s'affaiblit dans les bras. A ces symptômes se joignent peu à peu une constipation opiniâtre, et des coliques, appelées *coliques de plomb*, caractérisées par une douleur, souvent très vive à l'ombilic, qui s'atténue par la pression. Puis viennent des accidents nerveux, syncopes, délire, accès épileptiformes, paralysie partielle affectant surtout les muscles du bras et de la main. Ces accès cessent, reprennent après des intervalles qui sont quelquefois éloi-

gnés de plusieurs mois, et enfin une paralysie ou une apoplexie amène la mort.

Les lésions sont peu accusées. Pour reconnaître ce poison on détruit la matière organique dans une capsule de porcelaine par de l'acide azotique, on reprend le résidu par de l'eau acidulée avec l'acide azotique, on filtre, on lave le filtre, et on évapore la liqueur à sec pour chasser l'acide azotique. Le résidu est repris ar l'eau, et le liquide est traité par les réactifs des sels de plomb.

Les empoisonnements aigus par les sels de plomb sont rares. Dans ce cas le mieux serait d'administrer du sulfate de soude ou de magnésie qui précipiterait le plomb à l'état insoluble. M. Bouchardat a conseillé le persulfure de fer hydraté; c'est un bon antidote, mais, comme il est insoluble, il ne pénètre pas dans les petits vaisseaux comme les sels précédents.

M. Mitscherlich recommande à juste titre l'eau albumineuse, qui coagule les composés du plomb. Ces antidotes chimiques n'ont pas dans les empoisonnements lents l'efficacité qu'ils ont dans l'intoxication aiguë, parce que le poison a pénétré à la longue dans les parties les plus diverses du corps et les plus éloignées du tube digestif en y formant des combinaisons avec l'albumine, et que l'antidote ne peut aller l'y chercher ou détruire ces combinaisons.

Nous avons fait connaître la méthode donnée par M. Melsens pour le traitement des empoisonnements lents par le plomb (156).

CUIVRE ET COMPOSÉS.

Le cuivre a sa place naturelle dans la série magnésienne (122), et nous aurions dû l'étudier après le fer; ce qui aurait pu se faire si nous n'avions pas craint de déroger à l'habitude générale en plaçant le bismuth près de l'antimoine, l'étain près du silicium, et le plomb près du calcium.

210. **Action des sels de cuivre sur l'économie.** — Les sels de cuivre sont très vénéneux; aussi ne les emploie-t-on à l'intérieur que dans quelques cas très rares. Ils sont vomitifs et irritants.

Le cuivre métallique, l'ammoniure de cuivre, ont été préconisés contre l'épilepsie. A l'extérieur, ils sont usités comme astringents ou même comme caustiques.

CUIVRE MÉTALLIQUE.

Cu = 31,75.

211. **État naturel. Extraction.** — Le cuivre se rencontre dans la nature, surtout à l'état de *pyrite de cuivre*, minéral jaune métallique formé de sulfure, Cu^2S, contenant du sulfure de fer; souvent il est associé à des sulfures d'antimoine, d'arsenic, d'argent, de plomb, etc.

On trouve encore le cuivre natif, à l'état d'oxyde Cu^2O, et d'hydrocarbonate (*malachite, azurite*).

Le traitement de ces derniers composés est une simple fusion avec du charbon.

Le traitement des sulfures est très compliqué. On les soumet à un grillage pour les débarrasser de la majeure partie du soufre, de l'antimoine et de l'arsenic. Les autres métaux s'oxydent partiellement. La masse est alors fondue avec du charbon et de la silice. Le fer forme une scorie de silicate de fer, le cuivre réduit s'unit au soufre abandonné par le fer, et constitue un sous-sulfure fondu qu'on appelle une *matte*.

Cette matte est encore ferrugineuse; on la grille et on la fond de nouveau avec de la silice et du charbon jusqu'à ce que tout le fer ait disparu. On la grille alors pour brûler tout le soufre, et on finit par obtenir du cuivre légèrement oxydé qu'on réduit par le charbon.

Propriétés. — Le cuivre est d'un beau rouge, très malléable, ductile et tenace. Sa densité varie entre 8,80 et 8,95. Il fond vers 1150°, et il émet quelques vapeurs, car la flamme se colore en vert.

Le cuivre se patine à l'air, en se recouvrant d'un hydrocarbonate.

Les acides les plus faibles favorisent l'oxydation du cuivre; ainsi, l'huile qui sert à graisser les machines, le vinaigre placé dans un vase de cuivre, prennent-ils une teinte verte très rapidement. Comme les sels de cuivre sont vénéneux, on proscrit à juste titre dans les cuisines les vases en cuivre non étamé.

L'ammoniaque détermine l'oxydation de ce métal d'une façon plus rapide encore. Agitez de la tournure de cuivre avec de l'ammoniaque dans un flacon plein d'air, aussitôt la liqueur se colorera en bleu et la température s'élèvera. La réaction est complexe; il se forme de l'azotate et de l'azotite d'une base renfermant du cuivre, de l'oxygène et de l'ammoniaque. Ce liquide bleu jouit de la singulière propriété de dissoudre la cellulose (*M. Schweit-*

zer). La meilleure méthode pour l'obtenir consiste à placer le cuivre dans une allonge et à faire passer plusieurs fois l'ammoniaque sur ce métal.

Le chlore et le soufre se combinent avec incandescence au cuivre à une température peu élevée.

L'acide nitrique l'attaque à froid avec violence (56). L'acide sulfurique ne réagit que s'il est concentré, et alors il se forme de l'acide sulfureux (67). L'acide chlorhydrique est presque sans action sur lui.

On purifie le cuivre en faisant cristalliser plusieurs fois du sulfate de cuivre, et en plaçant des barreaux de fer dans la solution. Le cuivre se précipite : on le met en digestion avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le fer, puis on le lave, et on le fond avec un peu de borax et d'oxyde de cuivre. Ce dernier précipite le peu d'oxyde étranger qui pourrait rester, et le borax dissout cet oxyde.

OXYDES DE CUIVRE.

212. On connaît

le sous-oxyde......	Cu^2O, appelé encore le protoxyde,		
le protoxyde.......	CuO,	—	bioxyde.

Sous-oxyde, $Cu^2O = 71{,}50$. — On prépare cet oxyde en faisant bouillir une dissolution d'acétate de cuivre $CuOC^4H^3O^3$ avec du sucre. La matière organique a pour effet de ramener CuO à l'état de Cu^2O.

On obtient l'oxyde hydraté en versant de la potasse dans une solution du chlorure Cu^2Cl; cet hydrate est très oxydable.

C'est une base extrêmement faible, car on ne connaît guère que son acétate; elle se détruit, au contact des acides, en donnant du cuivre et de l'oxyde CuO.

Cet oxyde colore les verres d'une teinte rouge magnifique, très usitée aujourd'hui.

Protoxyde, $CuO = 39{,}75$. — On prépare cet oxyde, soit en grillant le cuivre au rouge dans un têt, puis en détachant, par le frottement sur un tamis, les écailles d'oxyde formées; soit en dissolvant le cuivre dans l'acide azotique, évaporant la liqueur à sec, et calcinant le nitrate.

On obtient l'oxyde hydraté en versant de la potasse dans un sel de cuivre. Cet hydrate est bleu, il noircit dans l'eau elle-même vers 60° en se déshydratant.

L'oxyde est noir; il est facilement réduit par le carbone

et l'hydrogène, et cette réductibilité le fait servir au dosage du carbone et de l'hydrogène dans les matières organiques (234).

Cet oxyde se dissout dans l'ammoniaque, et communique à la liqueur une teinte bleu foncé.

Il colore les fondants en vert-bleu.

SULFATE DE CUIVRE.

$$CuOSO^3 + 5\ HO = 124,75.$$

213. Ce sel, appelé *couperose* ou *vitriol bleu*, s'obtient comme résidu de l'affinage des métaux précieux. On le fabrique encore en chauffant des lames de cuivre hors d'usage dans des fours fermés : lorsque le métal est porté au rouge on jette du soufre qui sulfure le cuivre. On ouvre alors les portes du four pour que l'air y pénètre : le sulfure se change en sulfate. On trempe les feuilles dans l'eau pour dissoudre le sel, et on évapore la liqueur à cristallisation.

Ce sel cristallise en prismes du système triklinoédrique, d'un bleu verdâtre. Ils s'effleurissent à l'air. A 100° ils ne conservent qu'un seul équivalent d'eau qui se sépare des éléments du sel à une température beaucoup plus élevée. Le sel anhydre est incolore : au contact de l'eau il reprend sa couleur. Au rouge il se détruit. Il faut deux parties d'eau chaude et quatre parties d'eau froide pour le dissoudre.

Ce sel est isomorphe avec les sulfates de fer et de zinc.

Lorsque l'on verse de l'ammoniaque dans sa solution, il se précipite d'abord de l'oxyde de cuivre hydraté, puis ce précipité se dissout en donnant une liqueur, d'un bleu intense, qui est formée par le sulfate d'une base ammoniée, nommée l'oxyde ammonio-cuprique.

Le vitriol bleu renferme souvent du vitriol vert. Pour enlever ce fer on dissout le sel dans l'eau, on y ajoute de l'eau de chlore pour suroxyder le fer, et on verse de l'ammoniaque en excès. L'oxyde de cuivre se précipite d'abord, puis se redissout, tandis que le fer reste précipité en flocons gélatineux de peroxyde de fer. On peut aussi ajouter à la solution de l'acide azotique pour peroxyder le fer, puis on évapore à sec. On reprend par l'eau; le peroxyde de fer reste presque entièrement insoluble à l'état de sous-sulfate. Pour enlever le reste on filtre la liqueur et on la fait bouillir avec de l'hydrate d'oxyde de cuivre.

Le sulfate de cuivre forme la base des bains de galvanoplastie.

Il est très employé en teinture. Il sert à faire les autres sels de cuivre.

Emplois médicaux. — Il est usité en médecine comme astringent et caustique. On l'emploie en collyre à la dose de 10 centigr. pour 100 gr. d'eau ; en injection dans la proportion de 20 centigr. pour 100 gr. ; à la dose de 1/15 en pommade sur des ulcères de mauvaise nature.. On guérit les aphtes en les touchant avec un cristal de ce sel, et on s'en est servi avec succès, à la dose de 10 à 30 centigr. dans une potion, pour le traitement du croup. On l'emploie en Angleterre comme vomitif.

Arsénite de cuivre, $2CuOAsO^3$. — Ce sel, appelé *vert de Scheele*, se précipite quand on verse du sulfate de cuivre dans de l'arsenite de soude.

Carbonate de cuivre. — On trouve dans la nature un minéral d'un beau vert, appelé la *malachite*, qui a pour formule $2CuOHOCO^2$. On obtient une poudre verte (*vert minéral*), qui a la même composition, lorsqu'on fait bouillir des solutions de sulfate de cuivre et de carbonate alcalin.

Il existe dans le sol un minéral d'un beau bleu qui a pour composition $3CuOHO2CO^2$. C'est l'*azurite* dont il existait à Chessy, près de Lyon, un minerai presque épuisé aujourd'hui. La poudre d'azurite constitue les *cendres bleues*.

Sulfures de cuivre. — Le sulfure Cu^2S existe dans la nature, il est désigné par le nom de *chal osine*. Uni au sulfure de fer, il forme la pyrite de cuivre.

Chlorures de cuivre. — On obtient le chlorure, $CuCl + 2HO$, formé de petits cristaux verts, en dissolvant à chaud l'oxyde, CuO, dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on fait bouillir de l'oxyde CuO et du cuivre avec l'acide chlorhydrique, il se forme une liqueur noire qui est une dissolution de chlorure, Cu^2Cl, dans l'acide chlorhydrique. Si l'on verse de l'eau dans ce liquide, le chlorure, Cu^2Cl, se précipite en petits tétraèdres blancs que l'air colore et oxyde rapidement.

Ce chlorure se dissout dans l'acide chlorhydrique, et l'on utilise cette solution pour absorber l'oxyde de carbone (105).

Il donne avec l'ammoniaque une solution incolore qui absorbe énergiquement l'oxygène en bleuissant.

CARACTÈRES DES SELS DE CUIVRE.

Réactifs.	Sels de Cu^2O.	Sels de CuO.
	Sels incolores se transformant à l'air dans les sels de CuO.	Sels bleus ou verts.
Potasse, soude.	Précipité jaune qui rougit par ébullition de la liqueur.	Précipité bleu qui noircit par ébullition de la liqueur.
Ammoniaque.	Précipité jaune soluble dans un excès.	Précipité bleu soluble dans un excès (*bleu céleste*).
Ferrocyanure de potassium.		Précipité marron assez sensible pour déceler des millionièmes de cuivre.
Acide sulfhydrique.		Précipité noir insoluble dans les sulfures alcalins.

Une lame de fer, une aiguille, immergées dans la solution d'un sel de cuivre au maximum acidulée par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, se recouvrent d'un dépôt rouge de cuivre.

Si l'on plonge du papier imbibé d'une teinture de gaïac dans une solution ne contenant que des traces d'un sel de cuivre, puis dans une solution très étendue d'acide cyanhydrique, le papier se colore en bleu. Cette réaction est très sensible pour les sels de cuivre et pour l'acide cyanhydrique. (*Schœnbein. Bouis*).

214. **Alliages de cuivre.** — Le bronze (*airain des anciens*) était dans l'origine un alliage de cuivre et d'étain. Plus tard on y a ajouté, par économie ou par d'autres motifs, divers autres métaux, et voici la composition des principaux bronzes usités :

	Bronze des canons.	Bronze des instruments sonores.	Bronze monétaire.	Robinets pour machines à vapeur.
Cuivre,	90,0	78 ou 80	95	88
Étain,	10,0	22 ou 20	4	8
Zinc,	»	»	1	4
	100,0	100	100	100

Les bronzes ont plus de sonorité et de tenacité que le cuivre. Le bronze des instruments sonores perd une partie de sa fragi-

lité quand on le trempe, mais il ne peut être travaillé qu'à une température voisine du rouge sombre.

Ils se séparent au moment de la coulée en plusieurs alliages, ou, autrement dit, ils éprouvent une forte liquation (123); aussi n'obtient-on que difficilement des bronzes homogènes. Lorsque l'on fabrique un canon, on est obligé de couler une masse beaucoup plus longue que le canon ne doit être, et de rejeter la portion supérieure qui est désignée sous le nom de *masselotte*.

Laitons. — Le laiton type est un alliage de 33 de zinc et de 67 de cuivre. On y ajoute aujourd'hui d'autres métaux, et on varie les proportions suivant les usages auxquels on destine ces alliages. Voici la composition des laitons usuels :

	Laiton des tourneurs.	Similor.	Chrysocale ordinaire.
Cuivre,	65,0	88,0	90,0
Zinc,	33,3	12,0	7,9
Plomb,	1,5	»	1,6
Étain,	0,2	»	0,5
	100,0	100,0	100,0

Essai des minerais de cuivre. — Il faut distinguer le cas où les minerais sont oxydés et celui où ils sont sulfurés. On peut opérer par voie sèche ou par voie humide.

Oxydes, carbonates. — On fond dans un creuset en terre 20 gr. du minerai avec le même poids de flux noir. Quand la matière est devenue bien liquide, on retire le creuset du feu; on le laisse refroidir, on le casse, et on en détache le culot métallique. Avant de le peser on le met digérer quelques instants avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, puis on le lave, et on le sèche.

Sulfures. — On prend 5 gr. du minerai pulvérisé avec soin, et on les traite dans un ballon par de l'eau régale qu'on ajoute peu à peu. On forme généralement cette eau régale avec 4 p. d'acide chlorhydrique et 1 p. au plus d'acide nitrique.

On étend de 3 à 4 volumes d'eau, on filtre pour séparer la gangue et le soufre non oxydé; on lave le filtre, et on introduit un barreau de fer doux dans la liqueur claire. Le cuivre se dépose sur le fer; si l'action ne se produisait pas, on l'activerait en mettant le vase dans un bain-marie. Au bout de douze heures, la précipitation du cuivre est terminée. Pour s'en assurer on plonge, pendant un quart d'heure, dans le liquide, l'extrémité

d'une aiguille ou d'une petite tige de fer; elle ne doit pas se recouvrir de cuivre.

On détache alors le cuivre, déposé sur le barreau, à l'aide d'un pinceau, on recueille ce métal sur un filtre, on le lave deux ou trois fois avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, puis avec de l'eau pure; on le sèche à une température peu élevée, de façon à ne pas l'oxyder, et enfin on le pèse. Il est mieux, au lieu de le peser à l'état pulvérulent, de le fondre dans un petit creuset en terre avec du cyanure de potassium.

La précipitation ne doit jamais être faite en présence de l'acide azotique.

214 *bis*. **Essai d'un bronze ou d'un laiton.** — On en prend 5 gr., on les traite par l'acide nitrique, on étend de beaucoup d'eau, et on filtre pour séparer l'étain qui s'est précipité à l'état d'acide stannique. On recueille le précipité, on le lave plusieurs fois avec de l'eau distillée, et on le grille avant de le peser. La meilleure manière de faire cette opération est de détacher la matière du filtre, de la faire tomber dans une petite capsule de porcelaine, de porter cette capsule dans un moufle ou sur une lampe à double courant d'air, et de faire brûler, le filtre au-dessus de la capsule. Ceci fait, on retire la capsule, on mouille la matière refroidie avec quelques gouttes d'acide nitrique, on calcine, puis on pèse.

On verse dans la liqueur de l'ammoniaque, puis du carbonate d'ammoniaque, qui dissolvent le cuivre et qui fournissent un précipité de carbonate de plomb qu'on peut recueillir, laver, et changer en sulfate de plomb en le lavant sur le filtre avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Ce filtre est séché, on en détache le sulfate et on le grille; quant au filtre, on le brûle au-dessus de la capsule où est ce sulfate, puis on ajoute sur le résidu incinéré quelques gouttes d'acide nitrique pour oxyder un peu de plomb réduit et une goutte d'acide sulfurique, et l'on chauffe de nouveau. Quelquefois ce carbonate de plomb est souillé de peroxyde de fer qu'on reconnaît aux flocons gélatineux rougeâtres qu'il forme au milieu de la poudre blanche de carbonate de plomb. Dans ce cas l'acide sulfurique dissout le fer et on peut le précipiter par l'ammoniaque, puis le doser (194 *bis*).

Le cuivre ramené en dissolution chlorhydrique est dosé comme ci-dessus.

Pour doser le zinc on opère à la Monnaie de Paris en chauffant l'alliage au rouge vif pendant 12 heures avec de l'étain, à l'abri de l'air. La perte de poids représente le zinc.

J'ai fait connaître récemment un procédé général de dosage des alliages de cuivre, de plomb, de zinc que je vais résumer.

Il est basé sur la décomposition des sels et la précipitation des métaux par le courant électrique. L'appareil où se passe l'action décomposante sur la solution saline se compose d'un creuset de platine, de la dimension usuellement employée dans les laboratoires, et d'une lame de platine. Cette lame est taillée en tronc de cône ouvert aux deux extrémités reproduisant sensiblement la forme du creuset dans lequel elle doit être suspendue sans le toucher (*fig.* 96); elle constitue le pôle négatif, et le creuset est le pôle positif.


Fig. 96.

Ce cône porte deux ou trois ouvertures longitudinales de petites dimensions; par ce moyen le liquide reste homogène et le courant passe régulièrement. L'écartement entre le cône et le creuset est de 2 à 4 ^{mm}.

Le cône est suspendu sans le toucher dans le creuset, au moyen d'un support (fig. 97) qui se compose d'une tige en verre plein verticale D, assujettie dans une planche en bois ou dans une plaque de métal A. Sur ce montant isolant s'adaptent par le moyen de vis : 1° un anneau en laiton B, dans lequel se place le creuset, qui s'y trouve légèrement pressé par le moyen d'une vis *d* qui sert également à fixer le fil de cuivre qui est lié au pôle charbon; 2° une tige en laiton C, portant deux ouvertures dans lesquelles pénètre une vis : l'une permet de suspendre le cône de platine dans le creuset, l'autre L reçoit le fil de cuivre qui communique au pôle zinc. Afin de maintenir les contacts aussi parfaits que possible, le laiton est platiné ou doré.

Pour empêcher les projections de liquide, on recouvre le creuset de deux demi-disques provenant d'un verre de montre coupé en 2 parties. Quand on opère à chaud, le creuset est placé dans une capsule pleine d'eau, disposée sur un fourneau ou sur un bec de gaz.

L'étain étant séparé sous la forme d'acide métastannique, le liquide filtré est placé dans le creuset, on chauffe au bain-marie; dès que le courant passe le cuivre se dépose au pôle — sous la forme d'un enduit d'un beau rouge adhérent et brillant; au

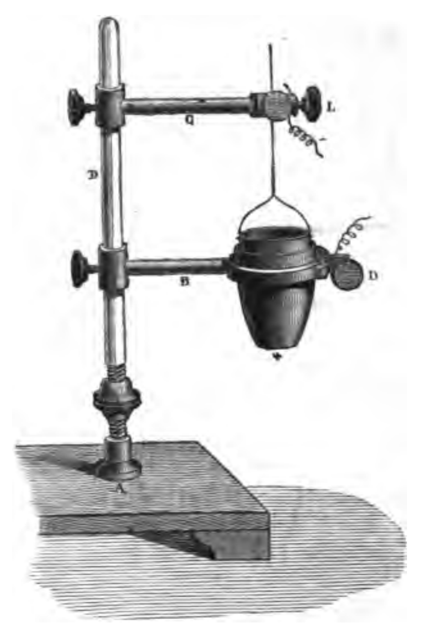


Fig. 97.

pôle + le plomb, le manganèse, se déposent à l'état de bioxydes; le zinc reste dans la liqueur.

Lorsque la liqueur est totalement décolorée on enlève par siphonnement le liquide du creuset et on le remplace par de l'eau que l'on siphonne également.

Le creuset lavé à l'alcool est séché. Le plomb est dosé à l'état de PbO^2; s'il y a du manganèse il est précipité avec PbO^2 à l'état de MnO^2; on dissout le dépôt dans l'acide azotique étendu contenant un peu de sucre, on ajoute 1 à 2 gr. de sucre et 4 à 5 gr. d'azotate d'ammoniaque. On fait passer dans la liqueur chaude le courant de 1 élement Bunsen, le plomb seul se dépose au pôle négatif.

Le cône recouvert de cuivre est lavé à l'alcool, séché et pesé. Le liquide siphonné auquel on réunit les lavages du creuset est évaporé à sec, l'azotate de zinc est transformé en sulfate, l'on reprend par l'eau, l'excès d'acide est neutralisé par l'ammoniaque; on ajoute 4 à 5 gr. de sulfate d'ammoniaque et 2 à 3 gouttes

d'acide sulfurique en excès. Dans la liqueur froide on fait passer le courant de 2 éléments; le zinc se dépose au pôle —; l'opération terminée, le cône est lavé, séché et pesé.

Si l'alliage contenait de l'argent, ce métal se déposerait avec le cuivre. Pour l'obtenir on dissout le cuivre dans l'acide azotique, on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide on repren par l'eau; dans la liqueur on fait passer le courant de un élément Leclanché : l'argent se dépose seul au pôle —, on lave, on sèche, on pèse.

Si la présence de l'argent avait été connue, on aurait pu l'isoler le premier en soumettant la liqueur débarrassée d'étain à l'action d'un élément Leclanché : l'argent serait seul séparé, et les autres métaux seraient ensuite enlevés comme il vient d'être indiqué.

215. **Empoisonnements par le cuivre.** — Le cuivre a été réputé jusqu'à ces années dernières comme un agent toxique. D'après divers expérimentateurs il n'en serait rien. Au premier rang des protecteurs du cuivre il faut citer M. Galippe qui a fait sur des animaux d'abord des expériences qui paraissent très concluantes en faveur de l'innocuité de ce métal. Il a ensuite expérimenté sur lui et il n'en a éprouvé aucun inconvénient. Je n'ose pas me prononcer d'une façon absolue, mais il n'est pas douteux pour moi que, dans la plupart des cas où l'intoxication est attribuée au cuivre, il faut en accuser l'arsenic qui l'accompagne dans certains produits très usités autrefois pour les papiers, le vert de Scheele et celui de Schweinfurt, ou bien le plomb qui existe toujours dans les *soudures* et les *étamages* des ustensiles en cuivre.

Pour rechercher le cuivre dans une matière organique il n'y a qu'à l'incinérer, à traiter la cendre par de l'acide azotique pur, à évaporer presque à sec, et à reprendre par l'acide azotique étendu. On essaie sur cette liqueur les caractères des sels de cuivre. La présence du cuivre a été signalée dans le thé vert, dans divers extraits ou sirops, dans des fruits à l'eau-de-vie, dans des cornichons, dans de l'eau de fleur d'oranger, et même dans certains pains. Ce fait est des plus graves; il s'est produit il y a déjà quelques années, et il est dû à ce que la panification est plus rapide quand on ajoute un peu de sulfate de cuivre à une farine avariée. Pour reconnaître la présence du cuivre dans le pain, on l'incinère, on ajoute à la cendre de l'acide azotique, puis on étend d'eau distillée, et on essaye dans cette liqueur les réactifs des sels de

cuivre; le plus commode est le prussiate jaune. On ne peut pas l'employer directement si le cuivre est mêlé de fer; dans ce cas on commence par précipiter le fer au moyen de l'ammoniaque; on filtre, puis on neutralise la liqueur par de l'acide acétique, et on y verse le prussiate.

On a beaucoup discuté pour savoir si le cuivre existe normalement dans l'économie; il paraît prouvé qu'il n'en est rien.

MERCURE ET COMPOSÉS.

216. **Action sur l'économie.** — Ce métal et ses composes doivent être placés au premier rang des médicaments altérants. Les mercuriaux sont employés avec succès dans une foule de maladies. Ils tuent les vers intestinaux et les animaux inférieurs. Ils constituent l'antisyphilitique par excellence. Ils réussissent dans la plupart des affections scrofuleuses et lymphatiques, et ils sont un remède précieux dans certaines maladies chroniques de la peau.

L'énumération des préparations mercurielles serait extrêmement longue. On peut les diviser en deux grandes classes.

Les premières, qui ont le calomel pour type, correspondent au premier degré d'oxydation du mercure; leur action est lente. Les secondes, qui ont pour principal représentant le sublimé corrosif, correspondent au degré supérieur d'oxydation du mercure, et ont une activité foudroyante.

M. Mialhe a fait une étude approfondie des diverses préparations mercurielles au point de vue de leur action thérapeutique, et sa théorie, très ingénieuse, donne une explication satisfaisante de cette action si différente des composés mercuriels au maximum et au minimum.

1° Le mercure et tous ses composés produisent, en présence des chlorures alcalins, un chlorure double soluble renfermant le sublimé corrosif et le chlorure alcalin. Or, comme ce sont les sels au maximum qui agissent, l'action du mercure et des sels au minimum est lente, parce qu'il faut que les sels au minimum se changent en mercure et en sublimé corrosif,

$$Hg^2Cl = Hg + HgCl,$$

et que le mercure se transforme en sublimé sous l'influence des chlorures de l'économie.

2° Le sublimé corrosif fournit avec les matières albumineuses un composé, soluble dans les chlorures alcalins et dans l'al-

bumine, qui peut traverser l'économie sans se précipiter; de sorte que c'est vraisemblablement à l'état de cette combinaison triple que se résout toujours le mercure, à quelque état qu'il ait été administré.

MERCURE MÉTALLIQUE.

$Hg = 100$.

217. **État naturel, extraction.** — Ce métal se trouve ordinairement à l'état de sulfure (*cinabre*) et quelquefois à l'état natif.

Les principales exploitations sont à Idria en Illyrie, à Almaden en Espagne, dans le duché des Deux-Ponts, et en Californie (New-Almaden, New-Idria). Dans ce dernier pays on a substitué avec avantage aux condenseurs en terre une combinaison du fer, du bois et du verre. Le principe de la métallurgie est très simple : il consiste en un simple grillage au rouge dans un courant d'air. Il se forme de l'acide sulfureux et du mercure; le mercure est condensé dans une série d'allonges ou de chambres disposées entre le four et la cheminée, et l'acide sulfureux s'échappe par celle-ci.

Propriétés. — Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire, qui soit connu. Il se solidifie à — 40° en octaèdres réguliers. Sa densité est de 13,59 à 0°. La densité de sa vapeur est 6,97. Il bout à 358°. Il émet des vapeurs à la température ordinaire; car une feuille d'or, suspendue dans un flacon renfermant du mercure, blanchit en s'amalgamant.

Le mercure est entraîné aux plus grandes hauteurs d'un appartement qui en contient à sa partie inférieure. La barbe, les cheveux des ouvriers doreurs en sont imprégnés. M. Merget a constaté cette diffusion du mercure en substituant à la lame d'or, des papiers imprégnés de chlorures d'or, de platine, d'iridium et surtout de palladium : ils noircissent par suite de la réduction de ces métaux. Comme ils sont inaltérables, on peut se servir des sels de ces métaux pour tracer à la plume ou au pinceau des caractères ou des dessins par l'action des vapeurs mercurielles.

Le mercure se ternit à l'air par la formation d'une pellicule grisâtre qui tache les doigts et qui donne au métal la propriété de s'étaler en gouttes allongées au lieu de former des gouttes arrondies.

Ce métal se change vers 300° en oxyde rouge HgO, et cet

oxyde se détruit vers 400°. Cette double action (45) a été le point de départ de Lavoisier pour l'établissement de la théorie de la combustion. Le soufre s'unit à ce métal avec explosion. Le chlore ne peut être recueilli sur le mercure, tant ces deux corps ont de tendance à s'unir. Il forme directement des amalgames avec tous les métaux, sauf le fer et le platine; le tain des glaces est un amalgame d'étain.

L'acide nitrique l'attaque à froid en dégageant du bioxyde d'azote. L'acide sulfurique ne réagit sur lui qu'à la température de l'ébullition. L'acide chlorhydrique est sans action sur lui.

D'ordinaire on purifie le mercure en le distillant, mais c'est un assez mauvais moyen parce que les métaux étrangers sont entraînés mécaniquement. Le mieux est de l'agiter soit avec de l'acide sulfurique concentré, soit avec de l'acide azotique très dilué, ou de le distiller dans de la vapeur d'eau surchauffée. Quand il ne contient que de la poussière ou de l'oxyde, on le filtre à travers un entonnoir très effilé qui laisse écouler le mercure seul.

Emploi médical. — Le mercure métallique produit des effets lents, mais certains, et il ne fatigue pas le malade.

On l'emploie, mêlé au sucre, à la gomme, au miel, etc. (*mercure saccharin, tablettes mercurielles, mercure gommeux, pilules de Belloste*); mêlé à l'axonge (*pommades mercurielle simple et double, pilules de Lagneau,* de *Sédillot*); mêlé au cérat, à l'emplâtre et à diverses résines (*emplâtre de Vigo*). L'eau qui a bouilli avec du mercure en contient de petites quantités et s'emploie comme vermifuge.

OXYDES DE MERCURE.

On connaît les deux oxydes,

Hg^2O, sous-oxyde appelé souvent protoxyde,
HgO, protoxyde — bioxyde.

218. **Sous-oxyde,** $Hg^2O = 208$. — Cet oxyde forme des sels définis. Lorsqu'on essaye de le précipiter de ces sels, il se sépare, au sein de l'eau elle-même, et à froid, en mercure et en oxyde HgO.

Protoxyde, HgO = 108. — On prépare cet oxyde sous forme d'une poudre rouge, appelée le *précipité rouge*, en oxydant le mercure par l'acide nitrique et en calcinant le nitrate vers 300°. Prenez :

Mercure pur....................	1000 gr.
Acide nitrique à 1,42...........	750
Eau distillée...................	250

Introduisez le mercure dans un matras à fond plat, versez-y l'acide et l'eau, et placez le matras sur un bain de sable tiède jusqu'à ce que le métal soit entièrement dissous.

Augmentez alors graduellement la chaleur pour vaporiser le liquide. Quand le nitrate de mercure sera desséché, élevez la température pour le décomposer. Maintenez l'action de la chaleur assez longtemps pour que la décomposition soit complète, et pour qu'on ne voie plus se dégager de vapeurs nitreuses. Laissez refroidir lentement; enlevez l'oxyde, qui est d'un beau rouge orangé, et conservez-le dans un flacon fermé, à l'abri de la lumière.

Lorsqu'on élève trop la température ou qu'on prolonge trop l'action de la chaleur, l'oxyde se trouve décomposé en oxygène et en mercure. Au contraire, lorsqu'on ne chauffe pas suffisamment, on obtient un oxyde mélangé de sous-nitrate de mercure. Ce second inconvénient doit être évité plus soigneusement encore que le premier.

Lorsqu'on prépare l'oxyde de mercure par voie humide en précipitant un sel de deutoxyde par la potasse, on obtient un oxyde de couleur jaune, qui a la même composition que le précédent, mais qui en diffère sous plusieurs rapports. $HgOAzO^5 + KOHO = HgO + KOAzO^5$. Ainsi, il est attaqué par le chlore avec facilité. Il se combine à froid avec l'acide oxalique, tandis que l'oxyde rouge n'est pas attaqué par cet acide : de même il s'unit facilement à l'ammoniaque, tandis que l'oxyde rouge ne s'y combine qu'avec une lenteur extrême. A défaut d'indication spéciale c'est toujours l'oxyde rouge qui doit être donné (*Codex*).

L'oxyde jaune, agité avec de l'ammoniaque, fournit une poudre verdâtre, dont la formule est :

$$AzH^2Hg\,3(HgO) + 3\,HO,$$

qui constitue une base énergique, car elle se carbonate dans l'air, et elle fournit des sels cristallisables avec les divers acides.

L'oxyde de mercure pur est complètement volatil; s'il était mêlé d'ocre, de brique, de minium, ces matières resteraient sans se sublimer.

Les principales préparations, dont l'oxyde de mercure est la base, sont les pommades de *précipité rouge* ou *de Lyon*, de *Régent*, etc., qui sont fort employées contre l'inflammation chronique des paupières, et l'eau *phagédénique*, usitée pour laver les ulcères.

SELS DE MERCURE.

219. **Sels au minimum.** Le principal est l'azotate,

$$3\,Hg^2O2\,AzO^5 + 3\,HO = 759.$$

Pesez :

Mercure	1000	gr.
Acide nitrique officinal à 1,42	750	
Eau distillée	250	

Introduisez le mercure dans un grand matras à fond plat, et versez-y l'acide et l'eau préalablement mélangés. Abandonnez l'opération à elle-même dans un lieu frais, au bout de vingt-quatre heures vous trouverez dans la liqueur de gros cristaux incolores. Recueillez-les avec soin, placez-les dans un entonnoir de verre, et lavez-les avec un peu d'acide nitrique étendu, pour enlever l'eau mère dont ils sont imprégnés (*Codex*).

Ces cristaux sont constitués par un nitrate basique de sous-oxyde de mercure. Ils précipitent en blanc par l'addition de l'eau, et se dissolvent au contraire dans l'eau acidulée par l'acide nitrique.

Lorsqu'on ajoute de l'eau chaude à ces cristaux, ils se changent en une poudre jaune, qu'on nomme le *turbith nitreux*.

La pommade *citrine* s'obtient en fondant de l'huile d'olive et de l'axonge dans ce sel.

Ce sel sert de base à la préparation du *mercure soluble de Hahnemann*. Cette matière, complexe et variable dans sa composition, s'obtient en triturant les cristaux de l'azotate, dans un mortier, avec de l'eau aiguisée d'acide azotique jusqu'à dissolution complète du sel. On verse alors dans ce liquide de l'ammoniaque étendue de 30 à 40 fois son poids d'eau jusqu'à ce que le précipité n'ait plus une teinte foncée ; on sépare rapidement le précipité, on le lave, et on le dessèche à une température modérée.

La composition de ce corps donne des nombres qui s'éloignent peu de ceux auxquels conduit la formule $AzH^3 2\,Hg^2O\,AzO^5$.

Emploi médical. — Cet azotate de mercure est employé comme caustique. Il ne produit pas de salivation, parce qu'il se transforme lentement en sublimé. Le mercure d'Hahnemann est inusité.

220. **Sels au maximum.** — On emploie en pharmacie un nitrate acide, produit avec

Mercure........................	100 gr.
Acide nitrique officinal à 1,42....	150
Eau distillée....................	50

On fait dissoudre le mercure dans l'acide nitrique et dans l'eau préalablement mélangés, et on évapore la solution jusqu'à ce qu'elle soit réduite aux trois-quarts de son poids, c'est-à-dire à 225 grammes. Le produit obtenu est un liquide visqueux.

Sulfate de mercure. — On chauffe au bain de sable, dans une capsule de porcelaine, 60 grammes de mercure avec 80 grammes d'acide sulfurique à 1,84. Le mercure se transforme en une poudre blanche, qu'on dessèche complètement, et qui constitue le sulfate $HgOSO^3$.

A la température de 15° l'eau qui contient moins de 67 gr. d'acide sulfurique libre par litre détruit ce sel et forme un sous-sulfate jaune $3(HgO)SO^3$, appelé le *turbith minéral*. Si l'eau contient une proportion d'acide plus grande, elle dissout le sel neutre sans le décomposer. Il y a donc pour ce sel, comme pour le chlorure d'antimoine, et pour le nitrate de bismuth une quantité limite d'acide qui règle le phénomène.

Le turbith des pharmaciens se prépare en traitant le sulfate par 15 fois son poids d'eau bouillante. Il est usité à l'extérieur pour le traitement des ulcères vénériens.

Sulfures de mercure. — *Ethiops minéral.* Le Codex dit de triturer 1 p. de mercure et 2 p. de fleur de soufre lavée jusqu'à ce que le mercure soit éteint et que la poudre ait une teinte noire uniforme.

Cinabre. — En distillant l'éthiops on obtient un sublimé, rouge violacé, qui est identique au cinabre naturel. Il vaut mieux distiller un mélange de 1 p. de soufre et de 6 p. de mercure. Le cinabre est cristallisé, sa densité est de 8,1.

Le *vermillon* est du sulfure de mercure, d'un beau rouge, qu'on obtient en agitant pendant plusieurs heures vers 60° un mélange de

Mercure..................	300,

Soufre....................	114,
Potasse...................	75,
Eau......................	400.

PROTOCHLORURE DE MERCURE.

SYNONYMES, bichlorure de mercure, sublimé corrosif.

$HgCl = 135,5$.

221. **Préparation.** — On pulvérise séparément

Sulfate de protoxyde..............	500 gr.
Chlorure de sodium décrépité......	500
Bioxyde de manganèse.............	50

On en remplit au tiers des matras à fond plat, qu'on entoure de sable jusqu'au col, on chauffe faiblement tant qu'il se dégage de la vapeur d'eau, et à ce moment on découvre les vases à moitié.

On recouvre alors les matras d'une petite capsule, et on les chauffe plus fortement, en ayant soin de régler le feu de façon que le chlorure ne s'échappe pas en vapeur. Lorsque la sublimation paraît terminée, on recouvre les matras de sable chaud, et on les laisse refroidir très lentement.

La réaction est déterminée par la volatilité du chlorure de mercure (lois de Berthollet). Il y a échange des éléments basiques et acides : formation de chlorure de mercure qui se volatilise et de sulfate de soude qui reste au fond du vase :

$$HgOSO^3 + NaCl = NaOSO^3 + HgCl.$$

Ce sel est blanc, cristallisé, d'une saveur âcre. Sa densité est 6,5, la densité de sa vapeur est 9,42. Il fond à 260°, et il bout vers 300°.

100 p. d'eau à	10°	dissolvent	6,50	p. de ce sel,
—	100°	—	54,00	—

Il est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther, et ce dernier liquide l'enlève à l'eau.

Les corps réducteurs, tels que l'alcool, le sucre, le protochlorure d'étain, le ramènent à l'état métallique. Il n'est pas détruit par les acides minéraux.

Il se combine aux chlorures alcalins pour donner des chlorures doubles, très dangereux parce qu'ils sont très solubles. Le plus connu est le sel ammoniacal, appelé *sel alembroth,*

qu'on prépare par le simple mélange des deux chlorures à poids égaux.

Lorsqu'on verse de la potasse, de la soude ou les carbonates de ces bases dans une solution de sublimé, il se forme des oxychlorures rouges, violacés ou gris. L'ammoniaque fournit dans les mêmes conditions un dépôt blanc, formé par des chloramidures de mercure qui sont désignés sous le nom de *précipités blancs*; si l'ammoniaque est en excès il a pour formule $HgClAzH^2Hg$, et, au contraire, lorsque le bichlorure prédomine, le précipité est le chlorure de la base ammonio-mercurique

$$AzH^2Hg\ 3HgCl.$$

Le sublimé corrosif coagule les matières albumineuses et les rend imputrescibles. Les bois injectés de sublimé se conservent en présence de l'humidité; comme ce sel est un poison énergique, ces bois sont préservés des atteintes des insectes.

Emploi médical. — Les préparations qui contiennent du sublimé corrosif sont extrêmement nombreuses. La principale est la liqueur de *Van-Swieten*. Pour l'obtenir on dissout 1 gramme de sublimé dans 100 grammes d'alcool, et on y ajoute ensuite 900 grammes d'eau; c'est donc une solution au millième.

On ne saurait trop insister sur ce fait que le sublimé n'a pas, à poids égal, la même activité dans ses diverses préparations. Dans la liqueur de Van-Swieten il a son activité propre; cette action s'accroît si on ajoute des chlorures au sublimé, et surtout des cyanures; elle est singulièrement atténuée par son mélange avec des substances extractives, et surtout avec des matières albumineuses. M. Mialhe, s'appuyant sur cette théorie, propose d'administrer ce sel sous forme d'une liqueur qui offre à l'assimilation ce corps dans l'état où tous les composés mercuriels sont ramenés naturellement dans l'organisme.

On pèse

Eau distillée....................	500 gr.
Sel marin......................	1
Sel ammoniac..................	1
Blanc d'œuf....................	1
Sublimé corrosif...............	0,50

On bat le blanc d'œuf dans l'eau distillée, on filtre, on dissout les trois sels, et on filtre de nouveau.

SOUS-CHLORURE DE MERCURE.

SYNONYMES : protochlorure de mercure, calomel, sublimé doux, mercure doux.

$Hg^2Cl = 235,5$.

222. Ce sel se prépare généralement par sublimation. On broie dans un mortier en porcelaine

400 grammes de sublimé corrosif,

humectés légèrement avec de l'eau, puis on y ajoute

300 grammes de mercure,

et on triture le mélange jusqu'à l'extinction complète du métal. La masse est séchée à l'étuve, et placée dans un matras que l'on remplit à moitié. On place ce vase dans un bain de sable, et on sublime à une douce chaleur.

La matière est en cristaux. On la pulvérise et on la lave pour enlever le sublimé corrosif qui peut avoir échappé à la réaction.

Calomel à la vapeur. — On introduit le calomel en fragments dans un tube en terre recouvert d'un lut argileux; on place ce tube sur un fourneau long, et on fait pénétrer son extrémité ouverte dans un grand vase en grès, par un orifice circulaire percé vers les deux tiers de la hauteur de ce récipient. On joint les deux vases avec du lut, puis on colle avec du papier le couvercle sur la fontaine, après avoir pratiqué une petite ouverture dans ce couvercle pour la sortie de l'air.

Le récipient doit être rapproché du fourneau. On chauffe au rouge sombre le tube en portant le feu d'abord autour de la partie la plus voisine du récipient; on laisse refroidir, on recueille le calomel, et on le lave tant que l'eau se colore au contact de l'hydrogène sulfuré.

Précipité blanc. — Le calomel, étant insoluble, peut être préparé par double décomposition; cette préparation est peu usitée en pharmacie. On dissout dans l'eau les cristaux de nitrate de sous-oxyde de mercure, et on y verse un léger excès d'acide chlorhydrique. On lave et on dessèche le précipité, qui est improprement nommé quelquefois *précipité blanc:* cette dénomination est dangereuse, parce qu'elle peut le faire confondre avec le chloramidure de mercure (221).

Le calomel est blanc, cristallisable dans le système tétragonal, sans saveur et sans odeur, insoluble. Il est moins volatil

que le sublimé. La lumière le décompose, en le noircissant, par suite de la formation de mercure métallique

$$Hg^2Cl = HgCl + Hg.$$

On doit, par suite, le conserver dans des flacons en verre noir. L'acide chlorhydrique et les chlorures amènent cette transformation d'une manière plus rapide. Le chlore le change en sublimé corrosif. L'ammoniaque le transforme en un précipité grisâtre, dont la formule se rapproche de :

$$AzH^2Hg\,Hg^2Cl.$$

Avec un corps pouvant fournir de l'acide cyanhydrique il donne naissance à du cyanure de mercure. Ces réactions expliquent comment le calomel, par lui-même non vénéneux, peut amener les accidents les plus graves.

IODURES DE MERCURE.

223. On en connaît deux ; leurs formules correspondent à celles des oxydes et des chlorures.

Sous-iodure, $Hg^2I = 327$. — On broie dans un mortier en porcelaine 60 gr. d'iode, et 100 gr. de mercure avec assez d'alcool pour que le mélange forme une pâte coulante, jusqu'à ce que le mercure soit complètement éteint, puis on lave ce produit à l'alcool bouillant.

On doit mélanger l'iode et e mercure avec une certaine lenteur, et tenir la masse toujours humectée d'alcool, afin qu'il n'y ait pas d'échauffement du produit.

Le sous-iodure est verdâtre, volatil, insoluble dans l'alcool et dans l'eau, décomposable à la lumière en mercure et en protoiodure.

Emploi médical. — Cet iodure est un médicament très actif, dont on fait un grand usage aujourd'hui pour le traitement des accidents primitifs et secondaires de la syphilis.

On l'emploie surtout en pilules, auxquelles il convient d'ajouter de l'extrait d'opium pour empêcher la salivation.

Protoiodure, $HgI = 227$. — On fait dissoudre isolément 100 grammes d'iodure de potassium et 80 grammes de bichlorure de mercure dans une forte quantité d'eau distillée, et on mélange les deux liqueurs. On lave le dépôt, qui est d'un rouge magnifique, et on le sèche.

L'iodure est d'un beau rouge, à la condition que l'on opère en

présence d'un léger excès d'iodure de potassium. Il ne faudrait pas en employer beaucoup, car il redissoudrait l'iodure de mercure, lequel est, d'ailleurs, soluble aussi dans un excès de sel mercuriel.

Ce sel, moins usité que le précédent, pourrait servir aux mêmes usages.

CYANURE DE MERCURE.

HgCy = 126.

224. On le prépare en faisant bouillir 3 p. d'oxyde rouge de mercure et 4 p. de bleu de Prusse avec 40 p. d'eau distillée jusqu'à ce que le mélange ait acquis une teinte brune ; on filtre, on évapore jusqu'à ce qu'une légère pellicule apparaisse à la surface, et on laisse cristalliser.

Il se prépare mieux encore en faisant bouillir

15 p. d'eau distillée,
2 p. de cyanure jaune,
3 p. de sulfate de protoxyde de mercure.

Ce sel cristallise en prismes du système tétragonal, beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid.

Le cyanogène et le mercure sont unis avec une telle énergie dans ce corps qu'il n'est pas décomposé par la potasse elle-même. C'est un agent toxique énergique, et il ne faut jamais administrer du calomel dans un looch, car la tendance à l'union du cyanogène et du mercure est si forte que le cyanure de mercure prendrait naissance. Ce corps nous a servi à préparer le cyanogène et l'acide cyanhydrique.

Caractères des sels de mercure. — Ces sels sont acides au tournesol, volatils ou décomposables par le feu. Du cuivre, placé dans un sel de mercure, blanchit aussitôt par le dépôt de ce métal. Ces sels, calcinés avec de la potasse ou de la chaux, dégagent du mercure, que l'on peut recueillir et doser directement.

Réactifs.	Sels au minimum.	Sels au maximum.
Potasse.	Précipité noirâtre (HgO + Hg).	Précipité jaune (HgO).
Ammoniaque.	Précipité noir.	Précipité blanc renfermant du mercure et de l'ammoniaque.

Réactifs.	Sels au minimum.	Sels au maximum.
Acide chlorhydrique et chlorures.	Précipité blanc (Hg^2Cl), noircissant en présence de l'ammoniaque.	Pas de précipité dans liqueur étendue.
Iodures alcalins.	Précipité verdâtre.	Précipité orangé, puis rouge, soluble dans l'un et l'autre réactif.
Acide sulfhydrique.	Précipité noir insoluble dans les sulfures alcalins.	Précipité gris, jaunissant, puis rougissant; enfin précipité noir (HgS), insoluble dans les sulfures alcalins.

Quand on plonge une lame de cuivre dans un sel de mercure, elle se recouvre d'un dépôt gris qui blanchit; si on chauffe la lame elle reprend sa couleur rouge.

Le cyanure de mercure ne possède pas toutes les réactions des sels de mercure. Quand on veut le reconnaître il faut d'abord le précipiter par l'hydrogène sulfuré.

En outre les matières organiques peuvent masquer les caractères précédents. Le sublimé ne précipite pas la potasse en présence du sucre. Certains corps organiques empêchent même la réaction de l'acide sulfhydrique.

225. **Empoisonnements par les composés mercuriels.** — Le type est l'empoisonnement par le sublimé, corps en lequel paraissent se changer dans l'économie tous les mercuriaux; 15 à 50 centigrammes de sublimé sont mortels.

Les empoisonnements volontaires ont lieu par des solutions aqueuses ou alcooliques de sublimé. Les intoxications par imprudence ont lieu par erreur, ou par l'usage trop longtemps prolongé de préparations mercurielles, ou encore par l'association dangereuse de deux médicaments, non dangereux isolément (*looch et calomel et chlorures alcalins,* par exemple).

Le mercure est un poison hyposthénisant (95).

L'empoisonnement aigu débute par une sensation de brûlure à l'épigastre, une saveur métallique, des vomissement et des évacuations alvines bilieuses. L'haleine devient fétide, une salivation continuelle se produit, le pouls est petit, l'urine rare, des syncopes se déclarent, la sensation disparaît dans la moitié inférieure du corps, et la mort peut en résulter après vingt à trente heures.

Les plus souvent l'action est moins énergique; après les premiers symptômes une certaine rémission a lieu, mais les acci-

dents reparaissent, et un état d'affaissement général envahit le malade qui meurt, sans convulsions, après une ou deux semaines.

Les parois de la bouche sont tuméfiées, tout le conduit œsophagien est enflammé, l'estomac est contracté, et ses parois rougies. Le mercure se comporte donc, à un certain degré, comme un poison corrosif.

Si un traitement a lieu dès les premiers symptômes, la mort peut être évitée. Parmi les principaux antidotes nous citerons :

Le fer divisé, qui précipite le mercure de la solution de ses sels;

Les eaux sulfureuses et les sulfures alcalins à petite dose: mais, pour le mercure comme pour le cuivre, ces sels sont oxydés dans la circulation, et forment des sulfates;

L'eau albumineuse administrée à plusieurs reprises. On aura soin de provoquer des vomissements pour entraîner au dehors la combinaison d'albumine et de sublimé qui, une fois précipitée, se dissout en présence d'un grand excès d'albumine.

Le mercure est éliminé par la bile, par les urines et par les autres sécrétions, car on en trouve dans le lait, dans la salive et dans la sueur. Nous avons traité avec détail (156) du parti que M. Melsens a tiré de l'iodure de potassium pour faciliter cette élimination.

Les ouvriers qui, comme les miroitiers, les doreurs au mercure, les fabricants de baromètres, ceux qui font le secrétage des peaux, qui manient du mercure ou des composés mercuriels, éprouvent une intoxication lente reconnaissable aux caractères suivants :

Il se déclare une salivation continuelle (*stomatite mercurielle*) accompagnée d'une saveur métallique. La peau se couvre de rougeurs, de vésicules et même de pustules. Enfin il survient un tremblement général.

On a proposé une foule de moyens pour rechercher le mercure dans les matières animales. Un des plus commodes consiste à faire usage d'un petit appareil, nommé la pile de *Smithson*. Il est formé d'une petite lame d'or que l'on a enroulée sur une lame ou sur un petit cylindre de paillon d'étain. Si l'on plonge l'extrémité libre de la lame d'or dans la solution, elle se recouvre d'un enduit blanc de mercure. Au bout d'une demi-heure, on retire la lame, on la lave, et on la sèche avec précaution, puis on l'introduit dans le fond d'un tube étroit, long de 12 à 15 cent. On chauffe au rouge sombre : le mercure se

sublime dans les parties froides en globules visibles, à l'œil nu, dans la plupart des cas, ou du moins à la loupe.

On coupe ce tube au-dessous du mercure sublimé et, après avoir placé un cristal d'iode dans une petite capsule, on expose à la vapeur de ce corps la partie du tube contenant le mercure : on voit les globules se changer en petits cristaux rouges.

Quelquefois la liqueur est acide et la lame d'or blanchit par suite d'un dépôt d'étain. Aussi fera-t-on bien de plonger d'abord la lame blanchie dans de l'acide chlorhydrique ; si le dépôt blanc est dû à de l'étain il disparaîtra aussitôt.

On pourrait aussi faire usage d'une pile ordinaire.

Nous conseillons le procédé suivant.

On peut opérer sur l'estomac, le foie, les reins et les liquides de l'estomac. Souvent les organes offrent des ulcérations; quelquefois ils sont perforés. On divise les matières, et, après les avoir mises en suspension dans l'eau, on les soumet à un courant de chlore jusqu'à ce qu'elles aient une apparence caséeuse. On ajoute alors dans le flacon un peu d'eau de chlore, on le bouche et on laisse le tout en contact pendant vingt-quatre heures. On filtre sur un linge fin, on chauffe à une température peu élevée le liquide pour chasser l'excès de chlore, et on y dirige un courant d'hydrogène sulfuré. On laisse reposer quelques heures, puis on recueille le sulfure du mercure sur un filtre, et, après l'avoir lavé, on le place avec le filtre dans un matras à long col, ou bien on le traite comme il est dit plus bas (226). On l'imbibe d'acide chlorhydrique, on chauffe faiblement et on ajoute de temps à autre quelques gouttes d'acide nitrique jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du soufre insoluble. On étend d'eau, on filtre, et on évapore presque à sec ; on reprend par l'eau et on essaie dans la liqueur les réactifs du mercure.

226. Dosage du mercure. — Le meilleur mode de dosage du mercure consiste à l'amener à l'état métallique. On peut opérer par voie humide ou par voie sèche.

a. On mélange de l'acide phosphoreux à la solution du sel de mercure ; on chauffe quelques instants, puis on laisse au repos. Le mercure se sépare : on le lave avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure; on le sèche en le frottant avec du papier buvard, et on le pèse.

b. On opère directement sur le sel, ou bien sur le sulfure obtenu, comme il a été dit plus haut, par un courant d'hydrogène sulfuré.

On ferme par un bout un tube en verre vert, de 50^{cm} de

long environ, et de 2^{cm} environ de diamètre; on introduit dans le fond une petite couche de bicarbonate de soude, on la recouvre d'un mélange du composé mercuriel avec de la chaux sodée, et on ajoute en avant 1 décimètre de chaux sodée. On nettoie avec soin le reste du tube, et on applique sur la chaux sodée un tampon d'amiante, puis on recourbe à la lampe l'extrémité libre de façon à former un petit tube en U.

On place la partie droite du tube sur une grille horizontale, et on commence à chauffer la chaux sodée; on porte ensuite au rouge le point où est la matière, et enfin on chauffe lentement le carbonate; il se dégage peu à peu de l'acide carbonique, qui chasse devant lui le mercure restant dans les parties tièdes du tube, et qui l'entraîne dans la partie courbée en U, que l'on a soin de tenir plongée dans l'eau froide.

On coupe le tube auprès du tampon d'amiante, on verse le mercure dans une capsule, et on fait couler de l'eau dans le tube afin de ne pas y laisser du mercure; on sèche ce métal avec du papier buvard, puis on le pèse.

Quelquefois on se contente de recourber le tube à angle droit, de l'effiler, et de faire plonger cette pointe dans un verre à pied, contenant quelques gouttes d'eau. On remplace avec avantage la chaux sodée par de la baryte caustique, parce que ce corps absorbe l'eau dégagée.

On s'est servi avec succès de la pile pour ce dosage. J'ai repris l'étude de cette question, et le moyen suivant permettra non seulement de doser le mercure quand il est seul, mais encore de le séparer de la plupart des autres métaux.

L'opération se fait dans un creuset de platine communiquant avec le pôle + d'un élément Leclanché, le pôle — communique avec une lame d'or ou de platine doré plongeant dans le liquide ou même si la quantité de mercure est assez considérable avec une lame de platine. Le mercure se dépose à l'état métallique au pôle —; le zinc, le cuivre, le nickel, le cobalt, le fer, les métaux alcalins et alcalino-terreux restent en solution. L'opération terminée, on lave le dépôt, on le sèche, on le pèse.

S'il y a du plomb, il se sépare au pôle positif; dans ce *cas il* ne faut pas employer de liqueur chlorhydrique.

ARGENT ET COMPOSÉS.

Nous avons donné les raisons qui, dans une classification ra-

tionnelle, devraient faire placer l'argent à côté des métaux alcalins (122).

Le nitrate d'argent est à peu près le seul composé de l'argent usité en médecine.

ARGENT MÉTALLIQUE.

Ag = 108.

227. **État naturel. Extraction.** — On rencontre dans la nature l'argent natif, le chlorure, le bromure, l'iodure de ce métal, et surtout son sulfure libre ou associé aux sulfures d'arsenic, d'antimoine, etc. Les principales exploitations sont en Saxe, et dans diverses parties de l'Amérique. L'extraction en Saxe et dans l'Amérique du Sud est longue, elle repose sur les principes suivants. On commence par transformer l'argent en chlorure au moyen du chlorure de sodium. On réduit ce chlorure par le fer (*Saxe*), par le mercure (*Amérique*). On dissout l'argent réduit, au moyen du mercure, et enfin on distille l'amalgame pour séparer l'argent du mercure qui sert à d'autres opérations.

Dans le Névada où est une exploitation produisant 200 millions par an, on a affaire à du sulfure presque pur que l'on traite par une amalgamation rapide et perfectionnée.

Une grande quantité d'argent est retirée aujourd'hui des plombs et des cuivres argentifères. Si le plomb renferme moins de 1/6000 d'argent, on le *pattinsonne*. Cette opération repose sur le principe suivant : quand on laisse refroidir lentement un plomb argentifère, les cristaux qui se déposent d'abord sont formés de plomb presque pur, de sorte qu'en les enlevant on enrichit le bain en argent.

Si le plomb renferme plus de 1/6000 d'argent, on le coupelle, c'est-à-dire on le chauffe fortement à l'air dans un four à réverbère sur une sole marneuse.

Le plomb s'oxyde et fournit de la litharge qui surnage le plomb fondu (*fig.* 98). On fait des entailles, dans la sole, au niveau de l'oxyde qui s'écoule par ces entailles hors du four. Quant à l'argent, il reste inoxydé sur la sole, appelée *coupelle*, après que tout le plomb s'en est écoulé sous forme de litharge.

Pour retirer l'argent des cuivres argentifères on fond ceux-ci avec un poids de plomb tel que le cuivre et le plomb soient environ à équivalents égaux, et on coule cet alliage en disques que l'on chauffe sur des plaques de fonte à une température



Fig. 98.

un peu inférieure à celle de la fusion de l'alliage. Il s'écoule un plomb cuivreux qui entraîne tout l'argent, et il reste sur les plaques de fonte du cuivre plombeux non argentifère.

228. **Propriétés.** — L'argent est un métal d'un blanc pur, bon conducteur, le plus malléable et le plus ductile de tous après l'or. Sa densité est 10,3. L'argent fond vers 1000°. Ce métal, maintenu en fusion à l'air, absorbe de l'oxygène; la quantité dissoute peut atteindre jusqu'à 22 fois le volume de l'argent. Il ne se produit qu'une dissolution de l'oxygène dans l'argent, car ce gaz se dégage au moment de la solidification du métal. Si cette solidification est brusque, le gaz s'échappe avec violence, et il peut y avoir une certaine quantité d'argent projeté; le bouton, au lieu d'être lisse est arrondi, est rugueux et recouvert de végétations : on exprime l'état de cet argent en disant qu'il a *roché*.

L'argent émet des vapeurs sensibles à une haute température.

L'argent ne s'oxyde pas dans l'air ni dans l'oxygène ordinaire; l'ozone le noircit en l'oxydant. Le gaz sulfhydrique le noircit en présence de l'air et de l'humidité : c'est donc un métal attaquable dans l'air atmosphérique.

Le chlore et le soufre réagissent sur lui à une température qui n'est pas extrêmement haute.

L'acide nitrique le change en nitrate à 50° ou 60°. L'acide sulfurique ne l'attaque que s'il est concentré et bouillant. L'acide chlorhydrique est sensiblement sans action sur lui.

La potasse et la soude en fusion ne l'attaquent pas.

On le prépare généralement avec le chlorure d'argent, résidu ordinaire des laboratoires ou des ateliers photographiques (230). On fond ce chlorure avec son poids de potasse caustique, on laisse refroidir le creuset, et on le casse pour en retirer le culot d'argent.

Autrefois, et souvent encore aujourd'hui, on fond le chlorure avec du carbonate de soude sec, ou même avec de la craie et du charbon : dans ce dernier cas il faut chauffer fortement pour que l'argent se réunisse en culot dans le creuset.

OXYDE ET SELS D'ARGENT.

Protoxyde, $AgO = 116$. — C'est le seule oxyde bien déterminé. On le prépare en versant une solution de potasse ou de chaux dans un sel d'argent, et on lave le précipité brun tant que l'eau coule alcaline.

Ce corps doit être conservé à l'abri de l'air, car il absorbe l'acide carbonique; c'est, en effet, une base plus forte que les oxydes précédents, elle doit être placée à côté de la chaux et de la magnésie.

Sa stabilité est faible; une température peu élevée, la lumière même, le détruisent.

Si on en humecte quelques centigrammes avec de l'ammoniaque, et qu'on dessèche le mélange à la température ordinaire, on obtient une poudre noire, appelé l'*ammoniure d'argent*, qui détone par le simple frôlement des barbes d'une plume. Ce corps renferme de l'azote, de l'hydrogène et de l'argent.

229. **Nitrate d'argent**, $AgO\ AzO^5 = 170$. — C'est la *pierre infernale des médecins*. Pour le préparer on chauffe légèrement au bain de sable dans un matras, ou dans une capsule,

500 grammes d'argent fin,
690 — d'acide nitrique officinal à 1,42,
310 — d'eau distillée.

L'argent se dissout avec un dégagement abondant de vapeurs nitreuses, aussi doit-on se placer sous une bonne cheminée. La liqueur abandonne des cristaux par le refroidissement; on évapore les eaux-mères et on obtient une nouvelle cristallisation qu'on réunit à la première. Ces cristaux sont mis à égoutter sur un entonnoir, et lavés une ou deux fois avec un peu d'eau

distillée pour les débarrasser de l'acide nitrique, puis ils sont séchés à une température peu élevée.

La pierre infernale (*nitrate d'argent fondu*) se prépare en faisant fondre le sel cristallisé dans un creuset d'argent ou de platine, et le coulant dans une lingotière légèrement graissée et chauffée.

Il est bon de chauffer le nitrate à une température notablement plus élevée que son point de fusion, et de le maintenir quelque temps en fusion avant de le couler. Sans cette précaution les bâtons sont gris et fragiles, tandis que, si l'on a chauffé quelque temps, ils sont noirs par suite de la réduction d'un peu d'argent, et beaucoup plus solides.

Souvent on n'a à sa disposition, pour faire le nitrate d'argent, que de l'argent du commerce ou de l'argent de monnaie qui contiennent l'un et l'autre du cuivre. Dans ce cas on dissout le métal dans l'acide nitrique, on évapore à sec la solution qui renferme les deux nitrates et qui est bleue par suite de la présence de ce dernier sel, et on fond ces nitrates au rouge sombre jusqu'à ce qu'une goutte du liquide, prise avec un agitateur en verre et plongée dans de l'eau ammoniacale, ne la colore plus en bleu.

L'action de la chaleur ne fait que fondre le nitrate d'argent tandis qu'elle transforme le sel de cuivre en composés nitreux qui se dégagent, et en oxyde de cuivre qui est insoluble. On reprend par l'eau, on filtre, et l'on a une dissolution parfaitement incolore de nitrate d'argent.

Il ne faudrait pas chauffer trop fortement le mélange, car on arriverait à décomposer le sel d'argent lui-même ; aussi convient-il de mettre le précipité d'oxyde de cuivre dans les résidus d'argent du laboratoire.

Le nitrate d'argent cristallise en lames rhomboïdales anhydres. Il noircit à la lumière en présence des matières organiques ; il teint la peau en violet, puis en noir.

L'eau froide en dissout son propre poids ; cette solution est neutre au tournesol. Il se détruit au-dessus du rouge en composés nitreux et en argent métallique.

Souvent on mélange le nitrate d'argent avec du nitrate de potasse. On reconnaîtra cette fraude en dissolvant dans l'eau un poids connu de nitrate et en précipitant la liqueur par un excès d'acide chlorhydrique. On pourrait, en recueillant le chlorure d'argent sur un filtre, et en le pesant, en déduire le poids d'argent (77).

On peut se contenter simplement d'évaporer la liqueur filtrée et les eaux de lavage. On ne doit pas trouver de résidu.

Emploi en thérapeutique. — C'est un corps vénéneux comme le autres sels d'argent. C'est un des caustiques les plus efficaces et les plus employés. On se sert soit des cylindres de pierre infernale, soit des solutions contenant des quantités variables, quelquefois très fortes, de ce sel.

CHLORURE D'ARGENT.

$AgCl = 143,5$.

Ce composé se produit toutes les fois qu'on ajoute un chlorure soluble à un sel d'argent. C'est à l'état de chlorure qu'on amène les résidus d'argent dans les laboratoires; c'est encore à cet état qu'on dose l'argent et le chlore (77). Si le sel d'argent était du chlorure dissous dans de l'hyposulfite il faudrait précipiter l'argent par l'acide sulfhydrique, laver ce sulfure, le décomposer par l'acide nitrique et précipiter cette solution par l'acide chlorhydrique. Les sels d'oxydule de mercure sont les seuls qui pourraient comme les sels d'argent précipiter par l'acide chlorhydrique. On s'en débarrasserait en faisant bouillir la liqueur avec de l'acide nitrique : le sel d'oxydule serait changé en sel de protoxyde qui ne précipite pás par l'acide chlorhydrique.

Dans le cas où l'argent serait combiné à une matière organique, on brûlerait la matière et on traiterait le résidu par l'acide nitrique.

Il se présente sous forme d'un précipité blanc, caillebоté, devenant violet, puis noir à la lumière, insoluble dans l'eau et dans les acides, soluble dans l'hyposulfite de soude et dans l'ammoniaque.

Ce chlorure fond vers 400° et donne un liquide huileux qui, en se solidifiant, prend l'apparence de la corne (*argent corné*).

L'hydrogène libre le réduit à une température peu élevée. La production d'argent a lieu même à la température ordinaire, et souvent, quand on veut obtenir l'argent, on met dans un vase du chlorure d'argent avec un barreau de zinc et de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. On lave cet argent avec de l'eau acide, puis avec de l'eau pure, pour enlever le sel de zinc, et on fond l'argent avec un peu de borax.

Caractères des sels d'argent. — Incolores, vénéneux.

Potasse, soude. Précipité brun olive d'oxyde insoluble.

Ammoniaque. Léger précipité soluble dans un excès de réactif. Si la liqueur est acide ce précipité ne se forme pas.

Acide chlorhydrique et chlorures solubles. Précipité blanc, en caillots, altérable à la lumière, soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude, insoluble dans les acides.

On a vu plusieurs fois l'action des sels d'argent sur les bromures et les iodures. Ce sont aussi des réactions caractéristiques (77).

Acide sulfhydrique. Précipité noir, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Phosphates ordinaires. Précipité jaune soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

Je me suis assuré que la méthode électrolytique donne de bons résultats lorsque la quantité d'argent est peu considérable.

On fait usage d'un élément Leclanché et on opère en solution faiblement nitrique.

ALLIAGES D'ARGENT.

L'argent est trop mou pour qu'il puisse servir à faire des monnaies, des médailles et de la vaisselle; le frottement en amènerait une usure trop rapide. On l'unit au cuivre pour ces divers usages.

	Argent.	Cuivre.
Médailles, vaisselle	950	50
Monnaie de 5 francs	900	100
— divisionnaire	835	165
Bijoux	800	200

L'essai des alliages d'argent se fait, soit par voie sèche (*coupellation*), soit par voie humide en dosant l'argent à l'état de chlorure.

OR ET COMPOSÉS.

OR MÉTALLIQUE.

Au = 98,2.

230. **État naturel. Extraction.** — L'or se rencontre, à l'état natif, dans des sables charriés par les eaux, ou dans des roches. Son extraction repose sur sa densité considérable et sur son affinité pour le mercure métallique. Si la matière est du sable, on l'amalgame directement, si elle est en roche, on la

broie auparavant. L'amalgame d'or est ensuite distillé. Les exploitations principales sont en Australie et en Californie.

L'or reste comme résidu, et le mercure distillé sert à des opérations suivantes.

L'or qui arrive des mines est souvent mélangé d'argent et de cuivre. Pour le retirer de ce mélange (*affinage*) on attaque l'alliage, réduit en grenaille, par de l'acide sulfurique concentré, et bouillant, qui dissout l'argent et le cuivre en dégageant de l'acide sulfureux. On décante cette solution et on lave le dépôt d'or. On précipite l'argent de la solution mixte de sulfate d'argent et de cuivre en introduisant des lames de cuivre dans la liqueur. On lave l'argent précipité, et on évapore la solution pour obtenir le sulfate de cuivre en cristaux. Depuis quelque temps, pour éviter la formation du sulfate de cuivre dont on n'a pas d'emploi suffisant, on réduit l'argent par le sulfate de fer.

Pour préparer l'or et l'argent purs au moyen d'un alliage d'or, d'argent et de cuivre, on traite cet alliage en grenailles ou en lames par l'acide nitrique, puis on étend de beaucoup d'eau : l'or reste insoluble. Dans la liqueur filtrée on place une lame de cuivre qui précipite l'argent. On détache celui-ci des lames, on le lave tant que la liqueur contient du cuivre, on redissout cet argent dans l'acide nitrique, puis on le précipite par le sel à l'état de chlorure d'argent qui, bien lavé, fournira l'argent pur (228). Quant à l'or précipité, il est redissous dans l'eau régale et la liqueur est évaporée lentement à sec. On reprend par l'eau, on filtre et l'on fait bouillir la liqueur avec un agent réducteur : l'acide arsénieux réussit très bien; on pourrait lui substituer le protochlorure d'antimoine, le sulfate de protoxyde de fer, l'acide oxalique. Lorsque l'or s'est précipité dans le fond du matras, on le lave à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau, on le sèche et on le fond avec un mélange de borax et de nitre.

Propriétés. — L'or est le type des métaux précieux, car aucun des principes de l'air ne réagit sur lui. C'est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux; avec 1 gramme d'or on peut obtenir un fil qui ait 3 kilomètres de longueur ; en battant des lames d'or entre des feuilles de baudruche (*batteurs d'or*), on obtient des feuilles dont 13000 ont l'épaisseur d'un millimètre.

La couleur ordinaire de l'or est jaune. La lumière qui a passé à travers les feuilles d'or extrêmement minces, dont nous venons de parler, possède une teinte verte.

Sa densité est 19,50. Il fond vers 1050°, il émet des vapeurs dans la flamme du chalumeau oxhydrique.

Le chlore et le brome le dissolvent; l'arsenic, le phosphore, le percent. Le mercure le dissout. Les acides simples sont sans action sur lui, mais l'eau régale l'attaque en raison du chlore qu'elle dégage.

Les alcalis ne réagissent pas sur l'or.

Oxydes, chlorures d'or. — On connaît les composés

Au^2O.................. Au^2O^3,
Au^2Cl.................. Au^2Cl^3.

Le perchlorure Au^2Cl^3 est seul usité, il sert comme réactif dans les laboratoires. Pour le préparer on dissout l'or dans l'eau régale, on évapore à sec et l'on reprend par l'eau; ce liquide constitue la solution de chlorure d'or. Ce sel calciné donne d'abord une poudre jaunâtre qui est le chlorure Au^2Cl, puis de l'or métallique. Le perchlorure d'or dissous, agité avec de l'éther, cède à ce dernier une certaine quantité de son sel : cette liqueur aurifère éthérée était appelée autrefois l'*or potable*.

Ce chlorure s'unit aux chlorures basiques alcalins pour former des chlorosels cristallisés.

Il sert à préparer l'oxyde Au^2O^3. A cet effet on fait bouillir la solution d'or avec de la potasse dissoute : il se produit une dissolution d'aurate de potasse qui, traitée par de l'acide nitrique dilué ou par de l'acide acétique, fournit l'oxyde sous forme d'une poudre marron, facilement réductible en oxyde, Au^2O, puis en métal.

On connaît sous le nom de *pourpre de Cassius* une matière que l'on prépare au moyen de divers procédés, qui consistent à précipiter du chlorure d'or par un mélange très dilué de protochlorure et de bichlorure d'étain. Le pourpre de Cassius fournit sur le verre et sur la porcelaine de magnifiques coue urs violettes, roses et pourpres. Cette substance paraît être de l'oxyde d'étain mélangé d'or très divisé.

On emploie en photographie un sel blanc cristallisé $3NaO(S^2O^2)Au^2OS^2O^2 + 4HO$. Cet hyposulfite dissous s'altère très rapidement. Il ne précipite pas par les réactifs de l'or, si ce n'est l'acide sulfhydrique.

Caractères des sels d'or (*perchlorure*). — Solution jaune.

Protochlorure et bichlorure d'étain mélangés. Précipité de pourpre de Cassius.

Acide arsénieux, acide oxalique, protosulfate de fer, acide sulfureux, protochlorure d'antimoine, etc. Précipité pulvérulent d'or métallique.

Acide sulfhydrique. Précipité noir soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Ammoniaque. Précipité d'ammoniure d'or, jaune, détonant violemment vers 140 degrés.

Les sels d'or calcinés donnent de l'or métallique.

Alliages d'or. — L'or est un métal trop mou pour qu'on puisse l'employer, à l'état de pureté, pour faire des bijoux, de la vaisselle ou des monnaies; ces objets seraient rapidement usés. On lui donne de la dureté en l'alliant au cuivre. Voici la composition des principaux :

	Or.	Cuivre.
Médailles	916	84
Monnaies	900	100
Bijoux	920	80
	840	160
	750	250

PLATINE ET SES COMPOSÉS.

PLATINE MÉTALLIQUE.

$Pt = 98,5.$

231. État naturel. Fabrication.— Le platine se rencontre dans la nature à l'état métallique, mais il est mélangé à divers métaux. Cet ensemble constitue la mine de platine; les métaux qui s'y rencontrent, outre le platine, sont l'osmium, l'iridium, le palladium, le rhodium et le ruthenium.

La séparation de ces métaux est longue et pénible. On finit par isoler un chlorure double de platine et d'ammoniaque, cristallisé, dont la formule est

$$PtCl^2AzH^4Cl.$$

En calcinant ce sel on obtient une masse grise spongieuse, friable, appelée la *mousse* ou l'*éponge* de platine. On fabrique le platine, à l'état métallique, en comprimant cette mousse et en la martelant au rouge; puis on donne à ces lames la forme d'un vase en les battant sur des mandrins en bois avec des marteaux en bois. On peut aussi fondre la mousse de platine

dans un creuset en chaux au moyen du chalumeau oxhydrique, et on coule le métal liquéfié. (*MM. H. Deville et Debray.*)

On donne le nom de *noir de platine* à ce métal, amené à un état de division extrême, par la précipitation du chlorure de platine au moyen de la potasse dissoute dans un corps réducteur, l'alcool.

Propriétés. — Le platine est d'un blanc gris, sa densité est 21,15. Il est mou comme le cuivre, très ductile et très tenace. Sa propriété la plus remarquable est la facilité avec laquelle il produit les réactions des corps sans subir d'altération ; on exprime ce pouvoir, dont la cause est encore inconnue dans beaucoup de cas, en disant que ce corps agit par sa présence, qu'il a un pouvoir *catalytique* considérable. Le noir de platine possède cette propriété au suprême degré ; elle est très développée dans la mousse de platine, et elle existe encore dans le platine laminé. Nous avons vu que, dans certaines circonstances, le platine agit en condensant les gaz, ce qui produit une chaleur suffisante pour déterminer la réaction.

Le platine est un métal précieux, car il n'est attaqué par aucun des principes de l'air. Le chlore et, par suite, l'eau régale le changent en chlorure $Pt\,Cl^2$. Le phosphore, l'arsenic, la silice mélangés au charbon, le perforent ; les alcalis l'attaquent à chaud, aussi ne doit-on jamais fondre de la potasse ou de la soude dans un vase de platine.

Les vases en platine sont fort usités dans les laboratoires, parce que ce métal n'est attaqué par aucun acide.

Oxydes, chlorures de platine. — On connaît

les oxydes.........	PtO	PtO^2,
les chlorures.......	$PtCl$	$PtCl^2$.

Le chlorure $Pt\,Cl^2$ est le seul sel de platine usité; il sert comme réactif. Pour le préparer on dissout le platine dans l'eau régale, on évapore la liqueur à sec, et on reprend par l'eau. La solution est jaune brun ; calcinée, elle fournit à 200° le chlorure $Pt\,Cl$, puis le platine métallique. En présence de la potasse elle donne l'oxyde PtO^2, qui, calciné, donne l'autre oxyde, puis le platine.

Caractères des sels de platine. — La solution de bichlorure de platine, agitée avec un *sel de potasse ou d'ammoniaque*, produit de petits cristaux jaunâtres, $Pt\,Cl^2\,K\,Cl$ et $Pt\,Cl^2\,Az\,H^4\,Cl$ (158, 160 *bis*).

Potasse. Précipité jaune se dissolvant assez difficilement dans un excès de potasse.

Acide sulfhydrique. Précipité noir soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Les sels de platine sont décomposés par la chaleur et donnent du platine métallique.

MÉTHODE POUR RECONNAITRE LA BASE D'UN SEL.

232. On essaie de dissoudre ce sel dans l'eau ou dans l'eau aiguisée d'acide azotique. Lorsque le sel reste insoluble, on le fond au rouge avec 4 ou 5 fois son poids de carbonate de soude, et on le traite par de l'eau acidulée.

1° On soumet alors cette solution à l'action de l'acide chlorhydrique; s'il y a précipité, le sel renferme du plomb, du mercure au minimum, ou de l'argent.

2° Lorsque la liqueur n'a pas précipité, on y verse de l'acide sulfhydrique, et, dans le cas où il y a un précipité, on fait macérer celui-ci avec du sulfhydrate d'ammoniaque. Si le précipité ne se dissout pas, la liqueur renferme du bismuth, du mercure au maximum, ou du plomb qui a échappé à la précipitation par l'acide chlorhydrique.

Si le précipité s'est dissous dans le sulfure, le sel est formé par l'or, le platine, l'étain, l'antimoine ou l'arsenic.

3° Dans le cas où les deux réactifs précédents sont restés inactifs, on rend la liqueur légèrement alcaline avec de l'ammoniaque, et on y ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque. S'il se forme un précipité, il est dû au zinc, au fer, au manganèse, à l'aluminium, au chrome, au nickel ou au cobalt.

4° Lorsqu'il n'y a pas eu de précipité, on verse du carbonate de soude dans la liqueur primitive. S'il se forme un précipité, il faut l'attribuer à la magnésie, la chaux, la strontiane ou la baryte.

5° Si aucun des réactifs précédents n'a produit de dépôt, la matière renferme de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque.

Ces groupes une fois établis, on déterminera l'espèce du sel en faisant les réactions indiquées dans le tableau suivant.

- **Le sel étant dissous, on verse de l'acide chlorhydrique dans une portion de la liqueur.**
  - Il se produit un précipité blanc de chlorure.
    - Ce précipité se dissout dans une grande quantité d'eau b…
    - Ce précipité ne se dissout pas dans l'eau bouillante : on le traite par l'ammoniaque.
      - Il se …
      - La ma…
  - Il ne se forme pas de précipité : on verse dans cette liqueur une solution d'acide sulfhydrique ; ou mieux, on y dirige un courant de gaz sulfhydrique.
    - Il se produit un précipité de sulfure : on le lave, puis on le fait macérer pendant une demi-heure avec du sulfhydrate d'ammoniaque, à une température de 40° à 50°.
      - Le sulfure se dissout.
        - Le sulfure est noir.
          - La liq…
          - La liq…
        - Le sulfure est brun marron.
          - La l qu…
        - Le sulfure est jaune : on le recueille, on le sèche, et on le grille dans un tube ouvert.
          - Il ne se …
          - Il se …
      - Le sulfure ne se dissout pas : on le traite par l'acide nitrique.
        - Il ne se dissout pas.
          - La liq…
        - Il se dissout : on verse de l'ammoniaque dans la liqueur primitive.
    - Il ne se déclare pas de précipité : on neutralise la liqueur par de l'ammoniaque et (qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas de précipité), on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque.
      - On obtient un précipité : on le dissout dans l'acide nitrique ; puis on verse dans la solution du chlorhydrate d'ammoniaque, et un excès d'ammoniaque.
        - Il ne se produit pas de précipité :
          - La l…
          - La …
        - Il se forme un précipité :
          - Ce pr…
          - Ce pr…
          - Ce p…
      - On n'obtient pas de précipité : on verse dans la liqueur du carbonate de soude.
        - Il se produit un précipité : on le dissout dans l'acide nitrique, puis on ajoute à la solution du chlorhydrate d'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque.
          - Il ne …
          - Il …
        - Il ne se forme pas de précipité : on verse du bichlorure de platine dans la liqueur primitive.
          - On …
          - On …

ır primitive précipite en blanc les sulfates dissous	*Sel de plomb.*
. . . .	*Sel d'argent.*
. . . .	*Sel de mercure au minimum*
précipite en brun par le sulfate de protoxyde de fer. . . .	*Sel d'or.*
précipite en jaune par le chlorhydrate d'ammoniaque. . .	*Sel de platine.*
précipite en marron ou en pourpre par le chlorure d'or. .	*Sel d'étain au minimum.*
pas	*Sel d'étain au maximum.*
che dans la liqueur primitive, par l'appareil de Marsh, si le est de l'arsenic ou de l'antimoine	*Composé d'arsenic ou d'antimoine* (99).
précipite en rouge par l'iodure de potassium	*Sel de mercure au maximum.*
rme un précipité blanc. La liqueur primitive se trouble au ac: d'un grand excès d'eau	*Sel de bismuth.*
produit une liqueur d'un bleu intense. La liqueur primitive leuâtre.	*Sel de cuivre.*
en noir par le sulfhydrate d'ammoniaque.	*Sel de nickel ou de cobalt.*
ueur primitive fournit avec la potasse un précipité blanc, so- dans un excès d'alcali	*Sel de zinc.*
eur primitive donne avec la potasse un précipité blanc bru- t à l'air, insoluble dans un excès d'alcali.	*Sel de manganèse.*
itre	*Sel de chrome.*
ence de la rouille.	*Sel de fer.*
e.	*Sel d'alumine.*
récipité ; on en obtient un en ajoutant du phosphate de soude.	*Sel de magnésie.*
forme pas de précipité. La liqueur primitive donne avec ite d'ammoniaque un précipité blanc insoluble dans l'acide que	*Sel de chaux.*
duit un précipité : on verse acide hydrofluosilicique dans queur primitive . . . . — On n'obtient pas de précipité.	*Sel de strontiane.*
— On obtient un précipité. . .	*Sel de baryte.*
eur primitive dégage des vapeurs alcalines quand on la avec de la potasse ou de la chaux	*Sel d'ammoniaque.*
eur primitive ne dégage pas de vapeurs alcalines quand on uffe avec de la potasse ou de la chaux	*Sel de potasse.*
précipité	*Sel de soude.*

- **Le sel étant dissous, on verse de l'acide chlorhydrique dans une portion de la liqueur.**
  - Il se produit un précipité blanc de chlorure.
    - Ce précipité se dissout dans une grande quantité d'eau bouillan
    - Ce précipité ne se dissout pas dans l'eau bouillante : on le traite par l'ammoniaque.
      - Il se dissout
      - La masse noir
  - Il ne se forme pas de précipité : on verse dans cette liqueur une solution d'acide sulfhydrique ; ou mieux, on y dirige un courant de gaz sulfhydrique.
    - Il se produit un précipité de sulfure : on le lave, puis on le fait macérer pendant une demi-heure avec du sulfhydrate d'ammoniaque, à une température de 40° à 50°.
      - Le sulfure se dissout.
        - Le sulfure est noir.
          - La liqueur
          - La liqueur
        - Le sulfure est brun marron.
          - La liqueur
        - Le sulfure est jaune : on le recueille, on le sèche, et on le grille dans un tube ouvert.
          - Il ne se
          - Il se volatili
      - Le sulfure ne se dissout pas : on le traite par l'acide nitrique.
        - Il ne se dissout pas.
          - La liqueur
        - Il se dissout : on verse de l'ammoniaque dans la liqueur primitive.
    - Il ne se déclare pas de précipité : on neutralise la liqueur par de l'ammoniaque et (qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas de précipité), on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque.
      - On obtient un précipité : on le dissout dans l'acide nitrique ; puis on verse dans la solution du chlorhydrate d'ammoniaque, et un excès d'ammoniaque.
        - Il ne se produit pas de précipité :
          - La liq. prim
          - La liq. prim précipite e blanc, ou blanc rose, le sulfhydr d'ammoniaq
        - Il se forme un précipité :
          - Ce précipité
          - Ce précipité
          - Ce précipité
      - On n'obtient pas de précipité : on verse dans la liqueur du carbonate de soude.
        - Il se produit un précipité : on le dissout dans l'acide nitrique, puis on ajoute à la solution du chlorhydrate d'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque.
          - Il ne se form
          - Il se produit précipité : on verse d sulfate de chaux dissou dans la liqu primitive.
        - Il ne se forme pas de précipité : on verse du bichlorure de platine dans la liqueur primitive.
          - On obtient précipité jaun (60 bis.
          - On n'obtient

CHIMIE ORGANIQUE.

GÉNÉRALITÉS.

223. **On trouve dans la nature vivante une foule de substances qui possèdent une composition fixe, des propriétés constantes, qui ont, en un mot, les caractères des composés que l'on rencontre dans la nature morte; tels sont le sucre, la quinine, l'acide acétique, etc. Ce sont, par conséquent, des espèces chimiques distinctes.**

Toutes ces matières renferment du carbone. Elles ne contiennent qu'un petit nombre d'éléments : ce sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote; quelquefois on y rencontre du soufre, du phosphore et certains métaux.

Les savants sont parvenus à faire pénétrer le plus grand nombre des corps simples dans les substances organiques; mais cependant la plupart des matières artificielles ne renferment que les quatre éléments dont nous avons cité les noms en premier lieu.

Si l'on distille de l'essence de térébenthine à l'abri de l'air et qu'on la force à passer dans un tube de porcelaine rouge, il reste du charbon dans ce vase, et il se dégage un gaz, qui est de l'hydrogène. Par conséquent, l'essence de térébenthine ne renferme que du carbone et de l'hydrogène : on dit que c'est un *hydrocarbure* ou un *carbure d'hydrogène.*

La décomposition de l'alcool ou du sucre fournit du carbone et de l'eau; donc ces corps sont formés des trois éléments, carbone, hydrogène et oxygène.

Détruisez par la chaleur du blanc d'œuf, vous obtiendrez, outre le carbone et l'eau, de l'ammoniaque : ce corps est donc azoté.

Ces composés, naturels ou artificiels, sont tout à fait comparables aux *combinaisons minérales.*

Les éléments si peu nombreux des corps organiques en produisent un nombre immense, et ceux-ci permettent d'en prévoir une quantité pour ainsi dire illimitée d'où il faut conclure

METHODE POUR RECONNAITRE L'ACIDE D'UN SEL.

Pour dissoudre le sel on le met en contact avec de l'eau froide, puis, avec de l'eau chaude, en excès, dans le cas où il ne se dissout que lentement. Si le sel reste insoluble, ce n'est pas un azotate, et alors on additionne l'eau d'acide azotique. S'il ne se dissout pas davantage, ce n'est pas un carbonate, et alors on l'attaque en le fondant dans un creuset de platine avec 4 ou 5 fois son poids de carbonate de soude fondu : l'acide forme alors un sel de soude qui se dissout dans l'eau bouillante.

1° On verse dans la liqueur une solution d'azotate de baryte; s'il se fait un précipité dans la liqueur neutre, l'acide est un des suivants :

Acide sulfurique, — fluorhydrique.	Le sel de baryte est insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide azotique.
Acide carbonique, — sulfureux, — phosphorique, — borique, — silicique.	Le sel de baryte est insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide azotique.

Nous avons donné, à l'étude de chacun de ces acides, les caractères auxquels on peut les reconnaître.

2° Lorsque la liqueur n'a pas fourni de précipité par l'azotate de baryte, on verse dans la liqueur primitive une solution d'azotate d'argent. S'il y a précipité, cette liqueur renferme un des acides suivants :

Acide chlorhydrique,
— bromhydrique,
— iodhydrique,
— sulfhydrique,
— cyanhydrique.

On reconnaîtra ces acides aux caractères donnés antérieurement.

Enfin, si la liqueur n'a pas donné de précipité par les réactifs précédents, on cherchera dans la matière la présence de

l'acide azotique
et de l'acide chlorique,

par les réactifs connus de ces corps.

CHIMIE ORGANIQUE.

GÉNÉRALITÉS.

223. On trouve dans la nature vivante une foule de substances qui possèdent une composition fixe, des propriétés constantes, qui ont, en un mot, les caractères des composés que l'on rencontre dans la nature morte; tels sont le sucre, la quinine, l'acide acétique, etc. Ce sont, par conséquent, des espèces chimiques distinctes.

Toutes ces matières renferment du carbone. Elles ne contiennent qu'un petit nombre d'éléments : ce sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote; quelquefois on y rencontre du soufre, du phosphore et certains métaux.

Les savants sont parvenus à faire pénétrer le plus grand nombre des corps simples dans les substances organiques; mais cependant la plupart des matières artificielles ne renferment que les quatre éléments dont nous avons cité les noms en premier lieu.

Si l'on distille de l'essence de térébenthine à l'abri de l'air et qu'on la force à passer dans un tube de porcelaine rouge, il reste du charbon dans ce vase, et il se dégage un gaz, qui est de l'hydrogène. Par conséquent, l'essence de térébenthine ne renferme que du carbone et de l'hydrogène : on dit que c'est un *hydrocarbure* ou un *carbure d'hydrogène*.

La décomposition de l'alcool ou du sucre fournit du carbone et de l'eau; donc ces corps sont formés des trois éléments, carbone, hydrogène et oxygène.

Détruisez par la chaleur du blanc d'œuf, vous obtiendrez, outre le carbone et l'eau, de l'ammoniaque : ce corps est donc azoté.

Ces composés, naturels ou artificiels, sont tout à fait comparables aux *combinaisons minérales*.

Les éléments si peu nombreux des corps organiques en produisent un nombre immense, et ceux-ci permettent d'en prévoir une quantité pour ainsi dire illimitée d'où il faut conclure

que les éléments se réunissent pour former des groupements très différents, qu'il y a un très grand intérêt à connaître les groupements moléculaires de ces corps, et que l'on n'a pas déterminé une matière par ce fait seul que l'on sait la nature et le nombre de ses éléments ; la synthèse doit venir confirmer et éclairer l'analyse. M. Berthelot s'est surtout occupé de la synthèse des corps organiques, et il en a reproduit un grand nombre ; à la suite de ses travaux, de nombreux expérimentateurs sont entrés dans cette voie qui s'est de beaucoup élargie depuis dix à quinze ans, de sorte que cette parole, dite en 1854 par Gerhardt : « La force vitale seule opère par synthèse et reconstitue l'édifice abattu par les forces chimiques, » a cessé d'être vraie aujourd'hui.

Ainsi, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote sont susceptibles de s'unir en un grand nombre de proportions, et de plus ces éléments fournissent beaucoup de corps *isomères*. Nous avons vu qu'il fallait entendre par ce mot des substances qui, possédant la même composition élémentaire, ont des propriétés différentes. Quelquefois les propriétés physiques seules sont différentes : c'est l'isomérie *physique*.

Quand les propriétés chimiques elles-mêmes sont modifiées, c'est l'isomérie *chimique*. On en distingue différents cas : 1° la *polymérie* : tels sont le cyanogène et le paracyanogène. Ce dernier doit être considéré comme du cyanogène, C^2Az, condensé ; c'est un polymère du cyanogène. Le poids de l'équivalent, de la molécule de ces deux corps est donc différent.

D'autres fois l'isomérie est due à un groupement différent des éléments dans le composé, et le poids de l'équivalent de ces corps est le même ; c'est ce qui se présente pour deux composés que nous aurons à étudier :

l'acétate de méthyle
et le formiate d'éthyle.

L'acide acétique a pour formule $C^4H^3O^3HO$.
L'hydrate de méthyle............ $C^2H^4O^2$.

Lorsque ces deux corps réagissent ils fournissent de l'eau et de l'acétate de méthyle, $C^6H^6O^4$.

L'acide formique a pour formule C^2HO^3HO
L'hydrate d'éthyle........................ $C^4H^6O^2$.

L'acide formique renferme C^2H^2 en moins que l'acide acétique ; l'hydrate d'éthyle contient C^2H^2 en plus que l'hydrate de méthyle. Comme ces corps en réagissant perdent 2 équiva-

lents d'eau, il est clair que le composé obtenu doit avoir, comme le précédent, la formule $C^6 H^6 O^4$. Mais ce ne sont pas deux corps identiques, car le premier, traité par les alcalis, regagne les 2 équivalents d'eau qu'il a perdus pour régénérer.

l'acide acétique
et l'hydrate de méthyle;

tandis que le second reproduit

l'acide formique
et l'hydrate d'éthyle.

Ces corps diffèrent donc par l'arrangement dans leurs molécules : on les appelle corps *métamères.*

Enfin, il existe des corps, *isomères* proprement dits, qui possèdent la même formule, les mêmes réactions générales, qui ont la même fonction chimique, et qui ne diffèrent que par certaines *propriétés physiques et chimiques :* tels sont l'essence de térébenthine et l'essence de citron.

ANALYSE IMMÉDIATE.

On distingue deux grandes méthodes d'analyse organique. Dans la première, appelée l'analyse *immédiate,* on se propose de retirer d'un produit naturel complexe les principes définis qu'il renferme et que l'on désigne par le nom de *principes immédiats.*

Considérons par exemple un citron. On ferait une opération absurde en prenant ce fruit et en cherchant à y doser les corps simples, car il renferme dans ses diverses parties plusieurs principes définis qui ont des compositions tout à fait différentes.

On y rencontre du tissu cellulaire contenant une matière, nommée la cellulose, divers sucres, plusieurs acides, de l'albumine, des essences. Il faut commencer par retirer du citron ces divers principes à l'état de pureté, et c'est cette extraction qui constitue l'analyse immédiate. Pour opérer cette séparation on fait usage de dissolvants ou de réactifs peu énergiques, parce que les corps organiques sont beaucoup plus facilement altérables que les substances minérales.

Une fois ces principes isolés, il faut doser les éléments dont ils sont formés, et c'est ce travail qui constitue la seconde sorte d'analyse, l'analyse *élémentaire.*

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

234. Dosage du carbone et de l'hydrogène. — Gay-Lussac et Thenard, Liebig, etc., sont les auteurs de cette méthode.

On chauffe un poids faible, 0gr,200 à 1gr, de la matière préalablement desséchée, avec un grand excès d'un corps oxydant fixe, tel que le chromate de plomb, ou surtout l'oxyde de cuivre CuO. Les réactions sont simples :

$$C + 2\,CuO = 2\,Cu + CO^2,$$
$$H + CuO = Cu + HO.$$

On recueille l'eau dans un tube pesé contenant une matière avide d'eau, et on condense l'acide carbonique dans un second tube pesé renfermant une solution de potasse. L'augmentation de poids du premier tube est due à l'eau condensée; en prenant le 9e de ce poids, on a la quantité d'hydrogène qui l'a formé. On aura le poids de carbone contenu dans la matière en prenant les $\frac{6}{22}$ ou les $\frac{3}{11}$ de l'augmentation du poids du second tube parce que

$$CO^2 = \begin{cases} C & 6 \\ O^2 & 16 \end{cases} = 22.$$

1° *Matière renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.* On dose le carbone et l'hydrogène, et le poids de l'oxygène est donné par différence.

On prend un tube en verre vert (ce verre est très peu fusible), on le nettoie avec du papier, et on le ferme en pointe à l'une de ses extrémités. On passe une ou deux fois de l'oxyde de cuivre dans ce tube pour enlever toute trace de matière étrangère, et on place dans le fond de l'oxyde sur une longueur de 4 à 5c. Cet oxyde a été calciné peu de temps auparavant.

On broie la matière pesée avec une petite quantité de cet oxyde, et on l'introduit dans le tube. On passe à plusieurs reprises de l'oxyde dans le mortier afin de ne pas perdre de substance, et on finit de remplir le tube avec de l'oxyde.

Cet oxyde ne doit pas être en poudre fine, de crainte qu'il n'obstrue le tube; le plus souvent on fait usage d'un mélange d'oxyde obtenu par le grillage du cuivre, et d'oxyde fin provenant de la calcination de l'azotate.

On entoure le tube d'une feuille mince de laiton, afin de lui donner plus de résistance à l'action de la chaleur et moins de

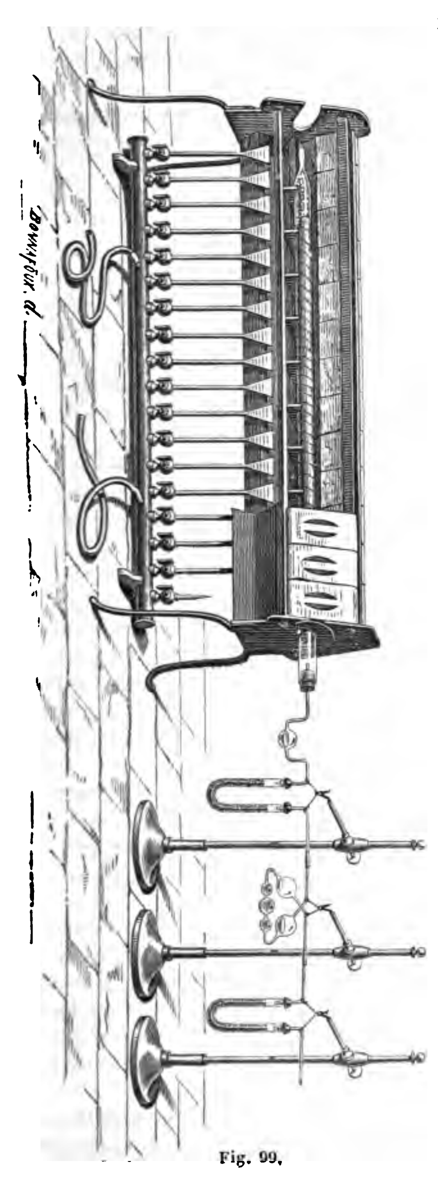


Fig. 99.

fragilité au premier coup de feu. On place ce tube sur une grille chauffée avec du charbon ou du gaz, et on y adapte le tube à condensation de l'eau et celui qui est destiné à recevoir l'acide carbonique.

Le premier est un petit tube en U contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique; il porte une boule où se condense la majeure partie de l'eau.

Le second est un tube de Liebig dont les trois boules inférieures sont pleines d'une solution de potasse à 45°. Il est adapté au précédent et au suivant par des tubes en caoutchouc vulcanisé bouilli avec une solution faible de potasse. Comme le gaz arrive sec dans ce tube, et qu'il se sature d'humidité en le traversant, on dispose à sa suite un petit tube en U, contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sul-

furique, qui retient l'eau soustraite à la potasse (*fig.* 99).

On chauffe lentement au rouge le tube horizontal, en commençant par la partie ouverte.

On se guide d'ailleurs sur le passage du gaz carbonique dans le tube de Liebig. Les bulles doivent se succéder de seconde en seconde environ.

Lorsque le feu a été porté jusqu'à la pointe du tube, on éteint quelques becs de gaz, on adapte sur la pointe un tube en caoutchouc, et on casse la pointe dans le tube lui-même. Ce tube amène dans l'appareil du gaz oxygène sec, qui oxyde le cuivre réduit, brûle le charbon de la matière qui aurait pu échapper à l'action oxydante, et qui balaye la vapeur d'eau et l'acide carbonique restés dans le tube. On continue lentement à dégager de l'oxygène jusqu'à ce que le gaz, qui s'échappe au bout des tubes, rallume vivement une bougie presque éteinte, on détache le bouchon, et on aspire quelques instants par le dernier tube afin de remplacer l'oxygène par de l'air. On pèse ensuite les tubes : l'augmentation de poids du premier donne l'eau produite, l'accroissement de poids de deux autres fournit l'acide carbonique dégagé.

2° *Matière renfermant de l'azote.* Lorsque la substance contient de l'azote, on prend un tube plus long que le précédent de six centimètres, et on remplit ces 10cm avec du cuivre réduit par l'hydrogène. Sans cette précaution l'azote se change partiellement en acide hypoazotique dont le poids, s'ajoutant à celui de l'eau, fausse l'analyse. Le cuivre détruit ce composé, retient l'oxygène et fournit du gaz azote qui s'échappe hors de l'appareil.

235. **Dosage de l'azote.**— 1° Le procédé le plus général est dû à M. Dumas. Il consiste à chauffer la matière avec de l'oxyde de cuivre, et à forcer les gaz produits à passer sur du cuivre porté au rouge ; l'acide hypoazotique est réduit à l'état d'azote qu'on recueille et qu'on pèse (*fig.* 100).

On emploie un tube en verre vert, de 70cm, rempli comme le précédent, et on y adapte un tube à gaz se rendant sur une cuve à mercure. On commence par faire passer un courant de gaz carbonique pur dans le tube à combustion, et on le continue jusqu'à ce que le gaz, recueilli dans un tube sur la cuve à mercure, soit complètement absorbable par une solution de potasse.

A ce moment on recouvre le tube à gaz d'une éprouvette, contenant du mercure et 20 à 30cc de solution de potasse, et on

chauffe le tube à combustion avec les précautions indiquées plus haut.

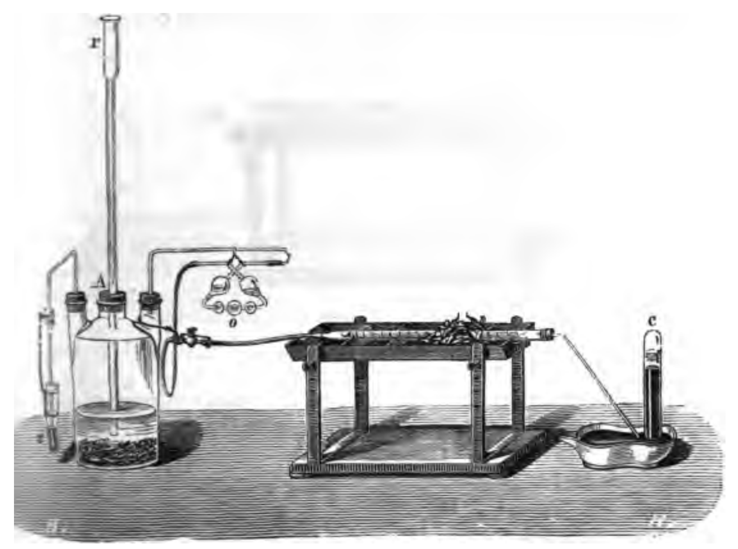


Fig. 100.

L'azote se dégage. Lorsque le tube est complètement rouge, on active le dégagement d'acide carbonique afin de réunir tout l'azote dans l'éprouvette, on transvase ce gaz dans une éprouvette graduée, pleine d'eau, et on le mesure.

Il arrive quelquefois que ce gaz renferme du bioxyde d'azote. On s'en assure, et on absorbe ce gaz, en l'agitant avec 3 ou 4 cristaux de vitriol vert. On note l'absorption, et, comme le bioxyde d'azote contient la moitié de son volume d'azote, on retranche du volume total la moitié du volume absorbé. Du volume de l'azote on déduit son poids.

2° On amène l'azote à l'état d'ammoniaque, et on dose l'ammoniaque formé à l'aide d'une solution acide titrée.

Pour transformer l'azote en ammoniaque, on chauffe la matière avec de la chaux sodée. La soude renferme de l'eau qui est détruite; l'hydrogène de l'eau s'unit à l'azote de la matière pour former l'ammoniaque (*fig.* 101).

On place un peu de chaux sodée, mêlée à 2 grammes d'oxalate

de chaux, dans le fond d'un tube en verre vert de 45 à 50^{cm}. On y introduit la substance, broyée rapidement avec un peu de chaux sodée, on termine le remplissage du tube avec de la chaux sodée, et on applique un tampon d'amiante contre cette matière pour que le courant ne l'entraîne pas.

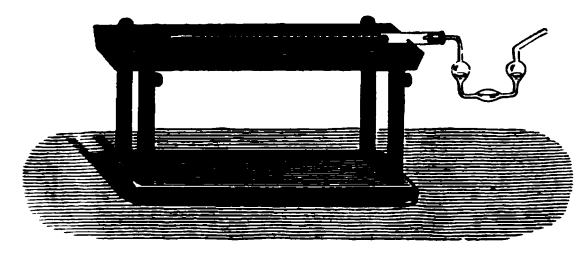


Fig. 101.

On fixe à cet appareil un tube à trois boules renfermant 10^{cc} de solution titrée d'acide sulfurique. On pourrait se servir de la liqueur alcalimétrique; il est mieux d'employer, suivant les conseils de M. Peligot, un acide contenant 49^{gr}., SO^3HO (1 équivalent) par litre. Ces 10^{cc} renferment alors 0^{gr}.,49 SO^3HO qui correspondent, d'après les tables d'équivalents, à 0^{gr}.,14 d'azote.

On chauffe avec les précautions indiquées (234), et quand la matière est détruite, on porte l'oxalate au rouge. Ce corps fournit de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique; le premier de ces gaz décompose l'eau de la soude pour donner de l'acide carbonique qui s'unit à la soude, et de l'hydrogène qui entraîne toute l'ammoniaque dans le tube à boules.

On a préparé d'avance une solution de potasse ou de soude, étendue de façon que 20 à 25^{cc} soient nécessaires pour saturer 10^{cc} de l'acide titré, et on détermine combien il faut de centimètres cubes de cette liqueur pour saturer les 10^{cc} d'acide qui ont été partiellement neutralisés par l'ammoniaque.

Supposons que 23^{cc} de solution alcaline soient nécessaires pour saturer 10^{cc} d'acide pur, et qu'il en faille 11 pour les 10^{cc} qui ont reçu l'ammoniaque : il est clair que l'ammoniaque dégagée par la matière correspond à

$$23 - 11 = 12^{cc}$$

de la solution de potasse.

Or, comme 23 centimètres cubes de cette solution saturent $0^g,49$ SO^3 HO qui correspondent à $0^{gr.},14$ d'azote, une simple proportion

$$\frac{23}{0^{gr},14} = \frac{12}{x}$$

indique la quantité d'azote qui se trouve dans le poids de matière sur lequel on a opéré.

Le dosage du soufre se fait dans les substances organiques en les chauffant avec du carbonate de soude contenant un peu de chlorate de potasse. Le soufre se transforme en sulfate de soude dans lequel on dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte (71).

Le dosage du chlore, du brome et de l'iode s'opère en calcinant le composé avec de la chaux vive bien débarrassée de chlorures étrangers. Il se forme du chlorure, du bromure, de l'iodure de calcium que l'on dissout dans de l'eau acidulée par l'acide nitrique, et que l'on dose à l'état de chlorure, de bromure, ou d'iodure d'argent.

CLASSIFICATION DES CORPS.

236. Tous les composés organiques renferment du carbone; aussi serait-il rationnel d'étudier les corps organiques immédiatement après le carbone.

Nous donnerons à l'étude des alcools (244) et surtout des éthers (246), qui sont des composés complexes, les divers systèmes de nomenclature que nous employons.

Rappelons seulement pour l'intelligence des faits que les corps peuvent être ramenés à trois types qui sont

l'eau H^2O^2	= 4 vol. (36).
l'acide chlorhydrique HCl	= 4 vol. (80).
l'ammoniaque AzH^3	= 4 vol. (50).

Nous suivrons dans l'exposé de la chimie organique la méthode que nous avons employée jusqu'à présent. De même qu'après avoir étudié le chlore, en détail, nous avons jeté un rapide coup d'œil sur les corps qui lui ressemblent, et cherché plus à faire ressortir les caractères généraux de la famille qu'à faire connaître les propriétés spéciales de chaque espèce; de même, nous allons étudier les corps organiques en les groupant par

classes, divisées elles-mêmes en familles ou séries, et nous prendrons dans chacune une espèce, la plus importante, que nous examinerons avec détail en montrant les propriétés fondamentales de la famille.

Nous procéderons donc du simple au composé, et nous commencerons par les *carbures d'hydrogène* qui formeront la première classe.

La seconde sera celle des *alcools*, substances ternaires qu'on peut considérer comme résultant de l'action de l'eau sur les carbures; mais, pour être conséquents avec notre principe, nous n'examinerons que les alcools monoatomiques, et nous ferons suivre les alcools des *éthers* qui forment la troisième classe. La quatrième classe renferme les *aldéhydes*, corps neutres comme les précédents, qui dérivent des alcools par une élimination d'hydrogène.

La cinquième classe comprendra les *acides* organiques se rattachant aux alcools monoatomiques.

La sixième sera formée par les *alcalis*.

Puis nous entreprendrons l'étude des alcools polyatomiques et de leurs dérivés (acides, sucres, etc.) qui, théoriquement, rentrent dans la deuxième classe ou dans une des suivantes.

Nous procéderons enfin à l'examen des produits complexes de l'organisme qui n'ont pas encore trouvé leur place dans une classification rationnelle.

Cette classification nous a paru la meilleure. Pour faire partager cette opinion, nous dirons que c'est, à quelques modifications près, l'ordre qui était suivi par M. Berthelot dans son cours à l'École de pharmacie.

Corps homologues. On donne ce nom aux termes successifs de chaque classe, termes qui diffèrent entr'eux par C^2H^2 répété un certain nombre de fois.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

On connaît plus de quatre-vingt composés de carbone et d'hydrogène. Leur origine, leur état physique, leurs propriétés, tant physiques que chimiques, sont les plus diverses; cependant, en général, ils diffèrent des composés hydrogénés, étudiés parmi les métalloïdes, en ce qu'ils ont peu d'activité. On devait d'ailleurs s'y attendre, puisque leur nombre est très considérable. Citons parmi ces carbures : l'acétylène, le gaz des marais ou formène, l'éthylène, les essences de térébenthine, de citron, la benzine, la naphtaline, le pétrole, le caoutchouc, la gutta-percha.

Nous diviserons les hydrocarbures en six séries.

PREMIÈRE FAMILLE.

Formule générale, $C^{2n}H^{2n-2}$.

Ces hydrocarbures peuvent être divisés en deux séries isomériques.

La première qui comprend surtout l'acétylène, l'allylène, est caractérisée par ce fait qu'ils peuvent échanger une partie de l'hydrogène, contre des métaux (acétylure cuivreux par ex.).

L'acétylène étant, $C^4H,H = 4$ vol.,
l'allylène serait, $C^4H\,(C^2H^3) = 4$ vol.

M. Friedel a montré qu'on les obtient en faisant agir, vers 150°, la solution alcoolique de potasse sur les dérivés chlorés des acétones.

Les termes de cette série pourraient être représentés par la formule générale,

$$C^2H\,(C^{2n}H^{2n+1}).$$

Ceux de la deuxième série par,

$$C^2H^2\,(C^{2n}H^{2n}).$$

Les deux premiers termes, isomères de l'acétylène et de l'allylène, manquent. Les autres sont :

le crotonylène C^8H^6 ou éthylacétylène C^4H^4,C^4H^2 = 4 vol.
le valérylène $C^{10}H^8$ = 4 vol.
le diallyle $C^{12}H^{10}$ = 4 vol.

ACÉTYLÈNE.

Découvert et étudié par M. Berthelot.

C^4H^2 = 26. Cet équivalent représente 4 vol.
Densité rapportée à l'air, 0,92.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 26.
Formule moléculaire, C^2H^2.
Gaz très stable, neutre.

237. **Combinaison directe du carbone et de l'hydrogène.** — On est resté jusqu'à ces années dernières sans connaître le moyen d'unir le carbone et l'hydrogène. M. Berthelot a comblé cette lacune en 1863.

L'appareil qui lui a servi à faire cette remarquable synthèse se compose d'un ballon en verre, muni de deux tubulures latérales dans lesquelles passent deux tiges métalliques, terminées par des cylindres, en charbon de cornue, qu'on rapproche de façon à faire jaillir entre eux un arc électrique produit par 30 à 40 grands éléments de pile. Les bouchons, qui donnent passage à ces tiges, sont percés d'une autre ouverture dans laquelle est fixé un tube; par un de ces tubes on fait arriver de l'hydrogène, par l'autre s'échappent les produits formés dans l'action du carbone sur l'hydrogène sous l'influence de l'électricité.

On recueille les gaz dans une solution de sous-chlorure ammoniacal. Il se forme un précipité rouge, nommé l'acétylure de cuivre, qu'on jette sur un filtre et qu'on traite dans un ballon par l'acide chlorhydrique : il se dégage de l'acétylène, C^4H^2.

L'acétylène se produit d'une façon générale toutes les fois qu'on décompose une matière organique par la chaleur, et on l'obtient, beaucoup plus facilement que par la méthode précédente, lorsque l'on dirige des vapeurs d'alcool, d'éther, d'esprit de bois dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, et qu'on recueille les gaz dans du sous-chlorure de cuivre ammoniacal.

L'acétylène se prépare facilement en faisant passer avec lenteur le gaz des marais C^2H^4 dans un tube étroit, sillonné par un courant d'étincelles électriques :

$$2\,C^2H^4 = C^4H^2 + 3\,H^2.$$

Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à diriger lentement du gaz de l'éclairage dans un tube étroit sillonné d'étincelles, ou mieux, à brûler incomplètement du gaz de l'éclairage dans une petite cheminée surmontant un bec Bunsen. Dans tous les cas on absorbe l'acétylène par le chlorure cuivreux.

Propriétés. — L'acétylène est un gaz incolore, doué d'une odeur désagréable. Il est notablement soluble dans l'eau. Il se décompose, vers la température de ramollissement du verre, en divers produits, parmi lesquels domine la benzine qu'on peut considérer comme de l'acétylène tricondensé :

$$3\,C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

L'acétylène brûle avec une flamme fuligineuse. Il détone violemment, et sans résidu de charbon, en présence de 2,5 volumes d'oxygène. Cette combustion, exécutée dans l'eudiomètre à mercure, fournit

2 vol. d'acide carbonique,
et 1 vol. de vapeur d'eau.

En conséquence, 1 volume de ce gaz est représenté par la formule

$$CH\tfrac{1}{2},$$

et la formule

$$C^4H^2,$$

par laquelle on le symbolise, correspond à 4 volumes de vapeur.

L'hydrogène s'unit directement à l'acétylène sous l'influence de la chaleur rouge sombre; il se forme de l'éthylène et d'autres carbures, tels que la benzine. On obtient l'éthylène à peu près pur en soumettant l'acétylure de cuivre à l'action d'un mélange de zinc et d'ammoniaque.

Le diodhydrate d'acétylène, chauffé vers 280° avec de l'acide iodhhydrique, fournit l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, c'est-à-dire le carbure saturé d'hydrogène.

L'acétylène est doué d'une énergie chimique telle que, si l'on fait passer dans un mélange d'azote et d'acétylène, dilué dans du gaz hydrogène, une série de fortes étincelles d'induction, ces gaz se combinent pour former de l'acide cyanhydrique :

$$C^4H^2 + Az^2 = 2\,C^2AzH.$$

En effet, si l'on agite le produit de la réaction avec de la potasse, on obtient du cyanure alcalin. La combinaison de ces deux gaz s'opère à volume égal et sans condensation.

Comme tous les hydrocarbures fournissent de l'acétylène sous l'influence de l'étincelle électrique, l'azote doit former de l'acide cyanhydrique avec une vapeur hydrocarbonée quelconque ; l'expérience vérifie cette prévision.

L'acétylène agit sur le chlore avec une extrême énergie ; il y a d'ordinaire détonation à la lumière diffuse. En modérant l'action on peut obtenir le composé $C^4H^2Cl^2$, qu'on peut obtenir, ainsi que le corps $C^4H^2Cl^4$, par l'action du perchlorure d'antimoine sur l'acétylène. Le brome, agité avec l'acétylène à la lumière diffuse, fournit le bromure correspondant ; au soleil il se forme le composé $C^4H^2Br^4$. L'action de l'iode est lente ; on obtient à la longue l'iodure $C^4H^2I^2$.

Le potassium, chauffé avec ce gaz, fournit les corps C^4HK et C^4K^2.

L'acétylène réagit sur les hydracides pour donner deux séries de composés, C^4H^2HI et $C^4H^2(HI)^2$. Ce gaz est absorbé par l'acide sulfurique ; il se produit un acide conjugué qui, sous l'influence de l'eau bouillante, se dédouble en acide sulfurique et en alcool acétylique $C^4H^4O^2$.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte, dans un flacon rempli d'acétylène, du permanganate de potasse très alcalin en dissolution étendue, il se décolore. La liqueur présente tous les caractères de l'acide oxalique.

Carbures pyrogénés. L'acétylène se combine directement à la benzine pour former :

le styrolène, $C^{16}H^8$,
la naphtaline, $C^{20}H^8$.

Il s'unit à la naphtaline pour donner

l'acénaphtène, $C^{24}H^{10}$.

On obtient ainsi des carbures de plus en plus condensés qui peuvent s'unir à leur tour, car la benzine réagit directement sur le styrolène pour produire l'anthracène :

$$C^{12}H^6 + C^{16}H^8 = C^{28}H^{10} + H^4.$$

DEUXIÈME FAMILLE.

HYDROCARBURES SATURÉS. PARAFFINES.

Formule générale, $C^{2n}H^{2n+2}$.

Ces carbures prennent surtout naissance dans la distillation sèche des matières organiques à une température peu élevée, dans celle des schistes, des corps gras. Ils constituent les pétroles, et MM. A. Cahours et Pelouze en ont extrait un grand nombre de termes jusqu'à celui qui a pour formule $C^{32}H^{34}$.

Citons les premiers :

C^2H^4	= 4 vol.	formène,	
C^4H^6	= —	hydrure d'éthylène,	
C^6H^8	= —	—	de propylène,
C^8H^{10}	= —	—	de butylène,
$C^{10}H^{12}$	= —	—	d'amylène.

Le point d'ébullition s'élève environ de 20° à 30° en passant d'un terme à l'autre. Le carbure, $C^{32}H^{34}$ bout vers 280°. Chacun de ces carbures se rattache par un lien bien défini aux acides de la série acétique :

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4.$$

On donne à ces hydrocarbures le nom générique de carbures saturés parce qu'ils renferment le maximum d'hydrogène.

On les appelle aussi *paraffines* parce qu'ils opposent une grande résistance aux agents chimiques, brome, iode, permanganate, acides azotique, sulfurique.

Les derniers termes qui sont solides portent spécialement le nom de *paraffine,* leur point de fusion varie ; il oscille entre 45° et 60° ordinairement. J'ai retiré de la *vaseline,* qui est formée par ces termes extrêmes, une paraffine presque insoluble dans l'éther qui ne fond qu'à 66°.

FORMÈNE.

Découvert par Volta en 1778.

SYNONYMES : protocarbure d'hydrogène, gaz des marais, grisou, hydrure de méthyle.

C^2H^4 = 16. Cet équivalent représente 4 volumes.

Densité rapportée à l'air, 0,559. Poids du litre, 0gr,772.

Double densité rapportée à la densité de l'hydrogène, ou poids de la molécule, 16. Formule moléculaire, $\text{€}H^4$.

Gaz très stable, difficilement liquéfiable, neutre.

238. État naturel. Préparation. — Il se dégage des volcans, surtout après quelque temps d'éruption. Lorsqu'on agite la vase des marais, il se dégage un mélange gazeux très complexe dans lequel se trouve le formène. Il constitue le *grisou* qui se dégage dans certaines mines de houille, et il forme la majeure partie du produit gazeux qui s'échappe par des fissures naturelles d'un grand nombre de localités de l'Inde, de la Perse, de la Chine, de l'Italie et de l'Amérique. On le prépare en chauffant dans une cornue en verre, munie d'un tube à gaz, de l'acétate de soude avec 2 p. de chaux sodée :

$$C^4H^4O^4 + NaOCaO = C^2H^4 + (NaOCaO)C^2O^4.$$

Propriétés. — Ce gaz est incolore, sans odeur et sans saveur. Il est très peu soluble dans l'eau et il n'est pas vénéneux. Il est neutre.

Il est extrêmement stable, car il faut le porter au rouge blanc, ou le soumettre à de nombreuses étincelles électriques pour le décomposer.

Le chlore l'attaque à peine à la lumière diffuse. Au soleil la réaction est violente. Si on la modère en ajoutant au mélange un gaz inerte, il se forme des produits de substitution :

$$C^2H^3Cl, \quad C^2H^2Cl^2, \quad C^2HCl^3, \quad C^2Cl^4.$$

Le formène trichloré est le chloroforme que nous étudierons (256).

Il brûle avec une flamme blanchâtre, bleue sur les bords. Il détone violemment et il exige, pour être totalement brûlé, deux fois son volume d'oxygène.

On profite de ce mode de décomposition pour faire son analyse. Supposons que l'on introduise dans l'eudiomètre à mercure

1 volume de carbure
et 3 volumes d'oxygène,

et qu'on fasse passer dans ce mélange une étincelle électrique : la décomposition est instantanée. Si l'on agite le résidu gazeux avec de la potasse, 1 volume d'acide carbonique disparaît. Or, comme

1 volume d'acide carbonique contient
1 — d'oxygène
et $\frac{1}{2}$ — de carbone,

nous en conclurons d'abord que

1 volume de ce carbure contient
$\frac{1}{2}$ — de carbone.

Il reste un gaz dans l'eudiomètre : c'est de l'oxygène. Il occupe un volume égal à celui du carbure; donc l'eau qui s'est formée au moment de la réaction contient

1 volume d'oxygène,

et, par suite,

1 volume de carbure renferme
$\frac{1}{2}$ — de carbone
et 2 volumes d'hydrogène.

La formule brute de ce gaz est donc :

$$C\frac{1}{2}H = 1 \text{ vol.}$$

Les types de Gerhardt nous sont connus. Le protocarbure d'hydrogène — comme tous les hydrocarbures d'ailleurs — appartient au type de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène fondus en un seul (236).

Nous devons dès lors lui donner pour équivalent la quantité qui occupe, à 0° et sous 76cm de pression, le même volume

que H^2
ou HCl,

c'est-à-dire la quantité qui représente 4 volumes (236).

Cette quantité est 16.

238 *bis*. **Formule moléculaire.** — Ce carbure d'hydrogène est celui qui renferme le plus d'hydrogène; il peut donc être considéré comme renfermant le carbone à l'état de saturation. Puisque 1 volume de carbone est uni dans ce carbure à 4 volumes d'hydrogène, il est formé de

1 atome de carbone et de
4 atomes d'hydrogène,

et sa formule moléculaire est $\text{Ꞓ}H^4$.

Comme 1 volume de carbone uni à 4 volumes d'hydrogène forme 2 volumes de carbure, nous voyons que la molécule de ce composé représente 2 volumes,

comme la molécule de l'eau, $H^2\text{Ɵ}$; (36).
— — l'ammoniaque, AzH^3, (50).
— — l'acide chlorhydrique HCl (80).

Ce gaz se dégage souvent dans les houillères. Il fournit alors, avec l'air de la mine, des mélanges explosifs s'il rencontre une

lampe ou un corps quelconque porté au rouge. Telle est la cause des affreux accidents dont on lit de temps à autre le récit.

Ces malheurs étaient beaucoup plus communs au commencement de ce siècle, et ils seraient totalement évités si aucune imprudence n'était commise.

238 *ter*. **Flamme. Lampe de sûreté.** — La flamme est une substance *gazeuse* chauffée au point de devenir lumineuse. La température des flammes dépasse le rouge blanc, car on peut porter des briques au rouge blanc en les exposant à un courant d'air qui n'est pas lumineux.

Ainsi le fer qui n'est pas volatil ne donne jamais de flamme, tandis que le zinc qui est susceptible de se gazéifier s'enflamme. Les gaz sont peu brillants en général, même à une haute température, parce qu'ils absorbent peu la lumière, et que le pouvoir émissif d'un corps est proportionnel à son pouvoir absorbant.

1° Cependant certaines flammes purement gazeuses ont un certain éclat : celle du sulfure de carbone brûlant dans le bioxyde d'azote est dans ce cas.

2° L'élévation de la température d'une flamme peut accroître son éclat : l'alcool salé, qui donne une flamme faible quand il brûle dans l'air, devient plus brillant lorsqu'il est alimenté par de l'oxygène.

3° Certaines flammes extrêmement chaudes sont douées d'un très faible éclat : exemple la flamme oxyhydrique. Son éclat s'accroît par la pression, car il devient égal à celui d'une bougie sous la pression de 8 ou 10 atmosphères. (*Frankland.*)

4° L'éclat d'une flamme purement gazeuse s'accroît *surtout* quand on y introduit un corps solide qui est porté au rouge. Exemple : la flamme oxyhydrique devient presque aussi brillante que celle du soleil quand on y introduit de la chaux, de la magnésie (*lumière Drummond*). Ces corps opaques absorbant beaucoup de lumière en émettent beaucoup et la flamme devient brillante.

C'est ce qui arrive encore lorsqu'on enflamme de l'hydrogène qui s'est chargé de la vapeur d'un corps carburé, comme la benzine.

L'éclat des flammes ordinaires est dû surtout au charbon qu'elles contiennent à l'état incandescent. (*Davy.*)

Il faut que ce charbon soit en nature dans le centre de la flamme et se brûle à l'extérieur.

La flamme du formène, $C^2 H^4$ est peu intense parce qu'elle

ne contient pas assez de charbon libre. Celle de l'éthylène, C^4H^4, est très éclairante parce qu'elle renferme du charbon incandescent qui se brûle sur les bords. Celle de l'acétylène, C^4H^2, est fuligineuse parce qu'il y a trop de charbon et qu'il ne se brûle pas en totalité, mais qu'il obscurcit la flamme. Si l'on augmente la proportion du comburant, de l'oxygène, la flamme varie d'intensité : ainsi un bec Bunsen, qui brûle avec une flamme blanche quand l'arrivée de l'air est faible, donne une flamme bleu pâle si on débouche en totalité les ouvertures qui donnent accès à l'air.

Pour éteindre une flamme il faut en abaisser la température au-dessous de celle où son inflammation a lieu. Les corps bons conducteurs permettent d'atteindre ce but avec facilité. Si l'on écrase la flamme d'une bougie avec une toile métallique cette flamme est brusquement arrêtée. Les gaz, dont la combustion détermine la flamme, n'ont pas disparu, car on peut les enflammer de l'autre côté de la toile, mais leur température a été abaissée au-dessous du point où ils brûlent.

Davy, en 1814, proposa d'entourer les lampes de mineurs avec une de ces toiles. Lorsque le grisou arrive dans la mine il pénètre dans la lampe, et y produit une petite détonation à la suite de laquelle la lampe s'éteint, mais la toile refroidit assez le mélange explosif pour qu'aucun point, extérieur à la lampe, ne soit porté au rouge, et alors il n'y a pas d'explosion dans la mine. Le mineur se trouve dans l'obscurité, mais comme le mélange gazeux n'est pas vénéneux, il a tout le temps de chercher l'orifice de sortie.

3e FAMILLE.

OLÉFINES.

Formule générale, $C^{2n}H^{2n}$.

239. Chacun de ces hydrocarbures homologues se rattache à un alcool ordinaire :

$$C^{2n}H^{2n} + {}^2O^2 - H^2O^2 = C^{2n}H^{2n},$$

aussi s'obtiennent-ils surtout en traitant les alcools de la série ordinaire par les corps avides d'eau (acide sulfurique, chlorure de zinc).

Citons les premiers termes :

l'éthylène,	C^4H^4	= 4 vol.
le propylène,	C^6H^6	= —
le butylène,	C^8H^8	= —
l'amylène, etc.	$C^{10}H^{10}$	= —

Ils sont diatomiques, car ils s'unissent à 2Cl—2Br, etc. Ces composés (comme $C^4H^4Cl^2$) se scindent en présence d'une solution alcoolique de potasse en hydrocarbures chlorés, (comme C^4H^3Cl), qui sont les produits de substitution des carbures. Ces composés traités par l'acétate de potassium, d'argent, permettent d'obtenir les glycols (*alcools diatomiques*) (301).

Ils s'unissent à l'acide sulfurique pour former des acides sulfoconjugués (comme l'acide sulfovinique).

Le permanganate de potasse alcalin leur enlève H^2 et fixe O^8 en produisant un acide. L'acide oxalique est l'acide correspondant à l'éthylène.

ÉTHYLÈNE.

Synonymes : bicarbure d'hydrogène, hydrogène bicarboné, gaz oléfiant.
C^4H^4 = 28. Cet équivalent représente 4 vol.
Densité rapportée à l'air, 0,970. Poids du litre, 1gr,254.
Double densité rapportée à 1 d'hydrogène, ou poids de la molécule, 28.
Formule moléculaire, C^2H^4.
Gaz brûlant avec une flamme très éclairante, liquéfiable.

239 *bis*. **Préparation.** — On remplit un ballon, au tiers, avec du sable; on verse sur ce sable, de façon à l'imprégner, 1 partie d'alcool et 7 à 8 parties d'acide sulfurique monohydraté, puis on chauffe.

$$C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^4H^4.$$

Comme il se produit des réactions secondaires qui donnent naissance à de petites quantités d'acide sulfureux, d'acide carbonique et d'éther, on force le gaz à passer dans deux flacons laveurs le premier renferme de la potasse en solution qui retient les acides, l'autre contient de l'acide sulfurique concentré qui absorbe l'éther.

Le bicarbure d'hydrogène est un gaz incolore, un peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se liquéfie avec difficulté.

Sa stabilité est beaucoup moindre que celle du protocarbure, il se détruit facilement dans un tube de porcelaine rouge.

Un mélange de 1 volume de gaz et de 2 volumes de chlore prend feu au rouge, et brûle en donnant du gaz chlorhydrique et un abondant dépôt de noir de fumée.

Le bicarbure, abandonné à la lumière diffuse avec son volume de chlore, s'y combine intégralement, et se change en un liquide huileux, appelé la *liqueur des Hollandais*, ou mieux le chlorure d'éthylène, dont la formule est

$$C^4H^4Cl^2.$$

Le chlorure d'éthylène est susceptible de perdre tout l'hydrogène qu'il renferme lorsqu'on le soumet à l'action du chlore, et de donner la série

$$C^4H^3Cl^3,$$
$$C^4H^2Cl^4,$$
$$C^4HCl^5,$$
$$C^4Cl^6.$$

Chacun de ces composés est décomposé par une solution de potasse alcoolique et perd un équivalent d'acide chlorhydrique; de sorte que l'on obtient une deuxième série de composés :

$C^4H^4Cl^2$ se change en $HCl + C^4H^3Cl$,
$C^4H^3Cl^3$ — — $C^4H^2Cl^2$,
$C^4H^2Cl^4$ — — C^4HCl^3,
C^4HCl^5 — — C^4Cl^4.

Le brome attaque l'éthylène et fournit le bromure $C^4H^4Br^2$ qui donne des dérivés correspondants aux précédents. (*M. Cahours.*)

Le brome n'attaquant pas le protocarbure, on sépare ces deux gaz en agitant leur mélange avec du brome qui n'absorbe que le bicarbure. Le bromure d'éthylène est l'éther du glycol ordinaire, et c'est ce bromure qui a conduit M. Wurtz a découvrir les glycols (*alcools diatomiques*) (301).

M. Berthelot a montré que ce gaz se combine à l'acide sulfurique par l'agitation, et qu'il fournit l'acide sulfovinique ou éthyl-sulfurique, et par suite l'alcool :

$$C^4H^4 + 2\,SO^3HO = C^4H^5OHOS^2O^6.$$

Lorsque l'on introduit de l'acide sulfurique concentré dans une éprouvette pleine d'éthylène, la combinaison ne s'opère pas

immédiatement, mais elle se déclare peu à peu par l'agitation, et, après une heure ou deux, l'éthylène a disparu presque en entier. Si l'on sature l'acide formé, par une solution de carbonate de baryte, on obtient, par évaporation de la liqueur, des cristaux d'éthyl-sulfate de baryte. Ce sel, dissous dans 8 ou 10 fois son volume d'eau, puis chauffé dans une cornue, donne de l'alcool à la distillation.

Donc, à la température ordinaire, l'éthylène s'unit aux éléments de l'eau sous l'influence de l'acide sulfurique et produit de l'alcool, tandis qu'à chaud l'acide sulfurique décompose l'alcool et le réduit en eau.

Nous avons vu que le carbone peut être combiné directement à l'hydrogène pour donner l'acétylène et que l'acétylène s'unit à l'hydrogène par l'action de la chaleur pour former l'éthylène. Si l'on chauffe fortement de l'éthylène et de l'hydrogène, ces deux corps sont susceptibles de s'unir encore et l'on obtient l'hydrure d'éthylène C^4H^6.

L'éthylène est attaqué, lentement à froid et rapidement à 100°, par une solution d'acide iodhydrique : il se forme de l'iodure d'éthyle avec lequel on peut obtenir l'alcool. La réaction est plus lente avec l'acide bromhydrique, et elle se fait très difficilement avec l'acide chlorhydrique.

L'éthylène est combustible. Il brûle avec une flamme extrêmement éclairante : il se forme de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau. Si l'on opère cette combustion dans l'eudiomètre, on voit que 1 volume de ce gaz consomme 3 vol. d'oxygène et qu'il contient

1 vol. de carbone,
et 2 vol. d'hydrogène.

1 volume de ce corps a donc pour formule en équivalents,

CH.

La formule par laquelle on le représente est

$$C^4H^4 = 4 \text{ vol. } (238).$$

Puisque l'atome de carbone est le double de son équivalent, la formule moléculaire de ce corps est $\text{Ꞓ}^2H^4 = 2$ vol. (238 *bis*).

240. **Gaz de l'éclairage.**— La première idée de l'éclairage par le gaz date de 1785; elle est due à un Français, Philippe Lebon.

On obtient le gaz en distillant des matières organiques très

carburées. La houille est surtout employée; on la distille dans des cornues en terre réfractaire. Le gaz passe dans un tube horizontal (*barillet*), puis dans des tubes verticaux (*tuyaux d'orgue*) qui plongent dans une caisse contenant de l'eau (*épuration physique*). Le gaz se débarrasse dans ces appareils d'une grande quantité de goudron, de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque. Il traverse ensuite des caisses en fer, contenant de la chaux et du peroxyde de fer, qui absorbent l'acide sulfhydrique et l'acide carbonique qui ont échappé (*épuration chimique*). Enfin le gaz est recueilli dans des gazomètres.

Autrefois il y avait une perte de gaz considérable par les pores des cornues. Aujourd'hui ce déchet est très faible, parce que l'on dispose entre l'épuration physique et l'épuration chimique une pompe à vapeur qui aspire le gaz des cornues au fur et à mesure de sa production.

L'eau, chargée de sels ammoniacaux, est aujourd'hui la source principale de l'ammoniaque que consomment l'agriculture et l'industrie.

Les goudrons distillés fournissent la benzine, qui est d'un si grand emploi maintenant pour la fabrication des couleurs dites *à l'aniline*.

C'est à tort qu'on admet en général que le gaz de l'éclairage renferme une proportion notable de gaz oléfiant. Il contient environ.

30 à 40 de gaz des marais,
35 à 45 d'hydrogène,
6 à 8 d'oxyde de carbone,
5 à 6 de matières hydrocarbonées (éthylène, acétylène, benzine, etc.),
3 à 4 d'acide carbonique,
et 2 à 3 d'azote.

Au commencement de la distillation le gaz est riche en vapeurs ou en gaz très carburés; à la fin, les produits contiennent de l'hydrogène en excès. Le tout se mélange dans le gazomètre.

Le formène, gaz peu éclairant, l'hydrogène et l'oxyde de carbone non éclairants brûlent avec lumière dans le gaz de l'éclairage par suite de l'excès de carbone qui provient de la combustion de l'acétylène (238 *ter*) et de la benzine (241).

4e FAMILLE.

HYDROCARBURES AROMATIQUES.

Formule générale, $C^{2n}H^{2n-6}$.

240 *bis*. Ces carbures se rattachent aux acides aromatiques par le même lien que les carbures saturés (formène, etc.) vis-à-vis des acides de la série acétique :

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4,$$
$$C^{14}H^6O^4 = C^2O^4 + C^{12}H^6.$$

Six sont connus :

la benzine,	$C^{12}H^6$	=	4 vol.
le toluène,	$C^{14}H^8$	=	—
le xylène,	$C^{16}H^{10}$	=	—
le cumène,	$C^{18}H^{12}$	=	—
le cymène,	$C^{20}H^{14}$	=	—
le laurène,	$C^{22}H^{16}$	=	—

Ils se produisent dans la distillation des composés organiques renfermant un grand excès de carbone, les résines, la houille.

Le chlore et le brome donnent avec eux tantôt des produits de substitution, tantôt des produits d'addition. L'acide nitrique les attaque pour former des produits de substitution très importants comme la nitrobenzine.

Ces produits nitrés donnent sous l'influence des agents réducteurs (sulfhydrate d'ammoniaque, acide acétique ou acide chlorhydrique et fer) des bases dont deux, l'aniline et la toluidine, ont une immense importance parce qu'elles sont l'origine de matières colorantes aussi remarquables par leur nombre que par leur beauté.

L'acide sulfurique concentré produit deux séries d'acides sulfoconjugués :

$C^{2n}H^{2n-6}S^2O^6$. Ex. : acide phénylsulfur*eux*,
$C^{2n}H^{2n-6}S^4O^{12}$. — phénylsulfur*ique*.

Ces composés se scindent par la potasse en produits qui diffèrent des hydrocarbures par une addition de O^2 et O^4.

Les réactifs oxydants fournissent des acides (toluique, phtalie).

Ils peuvent perdre H^2 et fixer O^4, et ils donnent alors des composés appelés *quinones*.

BENZINE.

Synonymes : benzène, benzol.

$C^{12}H^6 = 78$. Cet équivalent représente 4 volumes.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 2,70.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 78.
Formule moléculaire, Є^6H^6.
Solidifiable à 4°, bout à 80°,5.

241. La benzine s'obtient, en même temps que l'acétylène et l'éthylène, dans la décomposition des substances organiques par la chaleur, et on observe surtout sa production lorsque la température est très haute et très longtemps soutenue.

Le formène et l'éthylène prennent naissance à une température peu élevée ; l'acétylène, qui est plus carburé, se produit à une température plus haute ; la benzine et surtout la naphtaline, plus carbonées encore, se forment à un degré de chaleur extrêmement élevé. En un mot, la chaleur chasse l'hydrogène et condense le carbone.

M. Berthelot a préparé la benzine synthétiquement en faisant passer du formène tribromé C^2HBr^3 en vapeur sur du cuivre chauffé au rouge :

$$6(C^2HBr^3) + 36\ Cu = C^{12}H^6 + 18(Cu^2Br).$$

On peut considérer la benzine comme de l'acétylène condensé, $C^{12}H^6 = (C^4H^2)^3$.

Dans l'origine, on préparait la benzine, par un procédé analogue à celui qui fournit le formène, en distillant l'acide benzoïque avec la chaux :

$$C^{14}H^5O^3HO + 2\ CaO = 2(CaOCO^2) + C^{12}H^6.$$

Aujourd'hui on la retire en quantités immenses, des huiles de goudron de houille qui se forment dans la fabrication du gaz de l'éclairage.

Elle est produite par la haute température à laquelle on distille la houille ; mais cette chaleur donne naissance en même temps à beaucoup d'autres produits. Ce sont d'abord les homologues de la benzine, d'autres carbures, la naphtaline, $C^{20}H^8$; l'anthracène $C^{28}H^{10}$; divers produits sulfurés et notamment le

sulfure de carbone; plusieurs composés oxygénés, le phénol $C^{12}H^6O^2$, le crésylol $C^{14}H^8O^2$; des corps azotés, basiques, l'aniline $C^{12}H^7Az$, et ses homologues, la toluidine, et la xylidine etc.

La benzine se retire, par des distillations fractionnées, des huiles qui sont les plus volatiles (*huiles légères*). On a eu l'idée de chauffer au rouge les huiles restant (*lourdes*), et on produit aujourd'hui par ce moyen de fortes proportions de benzine.

La benzine est un liquide incolore, neutre. Sa densité est 0,89. Elle est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Elle dissout le soufre, le phosphore blanc, l'iode, les résines, les corps gras; cette dernière propriété la fait employer pour détacher. Il faut avoir soin de frotter avec une étoffe poreuse, comme la laine, afin d'enlever la benzine, sans quoi la tache reparaîtrait après l'évaporation du dissolvant.

Lorsqu'on fait passer sa vapeur dans un tube chauffé au rouge, elle se décompose partiellement en donnant divers carbures condensés et notamment deux carbures cristallisés,

le phényle, $C^{24}H^{10}$ qui fond à 70° et bout à 250°,
et le chrysène, $C^{36}H^{12}$.

Elle brûle avec une flamme fuligineuse. L'oxygène naissant donne divers produits et notamment de l'acide oxalique et même de l'acide carbonique.

Le chlore sec au soleil fournit un chlorure très bien cristallisé, $C^{12}H^6Cl^6$. La benzine soumise à un courant de chlore à la lumière diffuse fournit une série complète de produits de substitution. (*M. Jungfleisch*). Ces composés se divisent en deux séries si l'on envisage leurs points de fusion. Ceux qui renferment un nombre impair d'équiv. de Cl sont plus fusibles que ceux où il y a un nombre pair. En outre la température de fusion n'augmente que de 57° pour chaque double équivalent

de $C^{12}H^5Cl$ à $C^{12}H^3Cl^3$,
et de $C^{12}H^3Cl^3$ à $C^{12}HCl^5$;

tandis qu'elle s'accroît de 86° dans la série paire.

Le brome se comporte comme le chlore, avec une énergie moindre. L'iode pur n'attaque pas la benzine. L'acide sulfurique monohydraté ne réagit pas sur la benzine à froid. Avec l'acide fumant on obtient, outre les deux acides normaux de la série (240 *bis*), la sulfobenzide $C^{24}H^{10}S^2O^4$.

Nitrobenzine, $C^{12}H^5AzO^4$. — Ce corps s'obtient en traitant

la benzine par l'acide nitrique fumant; si la benzine est pure, la liqueur s'échauffe sans noircir. Les éléments de l'eau se séparent :

$$C^{12}H^6 + AzO^6H = C^{12}H^5(AzO^4) + H^2O^2.$$

On étend d'eau; la nitrobenzine se précipite sous forme d'une huile pesante, exhalant l'odeur d'amandes amères : elle sert sous le nom d'*essence de mirbane*, pour remplacer l'essence d'amandes amères dans la parfumerie. La nitrobenzine fond à +3°, elle bout vers 220°. Il faut distiller avec précaution ce composé et tous les produits analogues, contenant de la vapeur nitreuse, car ils sont susceptibles de détoner par l'action de l'oxygène du composé nitré sur les éléments combustibles.

Si l'on fait bouillir de la benzine avec un excès d'acide nitrique, 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par la vapeur nitreuse, et on obtient la nitrobenzine,

$$C^{12}H^6 + 2\ AzO^6H = C^{12}H^4(AzO^4)^2 + 2(H^2O^2).$$

M. Zinin a fait voir que les carbures nitrés étaient attaqués par l'acide sulfhydrique, c'est-à-dire par l'hydrogène naissant :

$$C^{12}H^5(AzO^4) + 6\ HS = S^6 + 4\ HO + C^{12}H^7Az.$$

Depuis cette importante découverte, on a remplacé l'hydrogène sulfuré par d'autres agents réducteurs, et aujourd'hui on emploie diverses méthodes, et notamment celle qui consiste à la distiller avec le fer et l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique. Le produit distillé est rectifié de nouveau, et si la benzine était pure on obtient une liqueur à peu près incolore, d'une saveur brûlante, d'une odeur forte, d'une densité voisine de celle de l'eau (1,028), à peine soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cette matière, nommée l'*aniline*, bout à 182°. Elle n'agit pas sur le tournesol rouge, mais elle s'unit aux acides, et elle donne des sels cristallisables.

L'aniline donne avec le chlore, le brome, l'acide azotique, des produits de substitution nombreux et parfaitement définis. Elle réagit sur les iodures de méthyle, d'éthyle, etc., pour donner des bases méthylées, éthylées, etc.

Aniline............. $C^{12}H^7Az = Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

Méthylaniline........ $C^{14}H^9Az = A \begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^2H^3 \\ H \end{cases}$

Éthylméthylaniline... $C^{18}H^{13}Az = Az \begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^2H^3 \\ C^4H^5 \end{cases}$

Le radical $(C^{12}H^5)^2$ constituant le phényle, l'aniline a reçu le nom de *phénylamine*.

Cette matière a acquis depuis quelques années une importance considérable, parce qu'elle donne naissance à des colorations remarquables sous l'influence des réactifs oxydants. Si l'on ajoute une petite quantité d'aniline à une dissolution de chlorure de chaux, ce liquide se colore en bleu violacé qui disparaît au bout de quelque temps. En 1858, Perkin obtint par l'action du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique un beau violet. Peu après, Verguin, chimiste de Lyon, prépara une magnifique matière colorante rouge en chauffant de l'aniline avec du bichlorure d'étain. Cette substance, connue sous les noms de *rouge* d'aniline, *fuchsine, Magenta,* etc., s'obtient aujourd'hui très économiquement avec l'acide arsénique au lieu de bichlorure d'étain; cet acide est ramené à l'état d'acide arsénieux. L'aniline du commerce, avec laquelle on produit ces matières colorantes, est loin d'être pure; elle renferme et elle doit renfermer beaucoup de toluidine pour donner un bon rendement en couleur. En effet, M. Hofmann a montré que le rouge d'aniline est un sel d'une base incolore, qu'il a nommée *rosaniline;* ce corps a pour formule

$$C^{40}H^{19}Az^3,$$

et sa production s'explique sans peine par l'action des oxydants sur un mélange de ces deux bases :

$$\underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{aniline.}} + \underbrace{2(C^{14}H^9Az)}_{\text{toluidine.}} = H^6 + C^{40}H^{19}Az^3$$

La fuchsine chauffée à 180° avec de l'aniline anhydre donne naissance à du violet, puis à du bleu.

M. Hofmann a montré que la rosaniline donne du violet puis du bleu lorsqu'on remplace l'hydrogène par du méthyle, de l'éthyle.

Le violet de Paris, qui a détrôné les matières précédentes, a

été obtenu par M. Bardy en faisant réagir les agents oxydants ou mieux déshydrogénants sur la diméthylaniline.

L'aniline est également l'origine de jaunes, de grenats, de verts, de noirs, de sorte qu'on peut dire qu'elle a produit la gamme complète des couleurs.

Homologues de la benzine. M. Filtig a, dans d'intéressants travaux, établi la nature des hydrocarbures de l'huile de houille, et montré de curieux et nombreux phénomènes d'isomérie.

Le toluène des huiles est de la benzine méthylée $C^{12}H^5,C^2H^3$, car on l'obtient par l'action du sodium sur un mélange d'iodure de méthyle et de benzine monobromée.

Le xylène est de la diméthylbenzine $C^{12}H^4,2C^2H^3$, car il se forme par l'action du sodium sur l'iodure de méthyle mélangé au toluène monobromé. L'éthylbenzine produite par l'action du sodium sur l'iodure d'éthyle et la benzine monobromée, et qui a pour formule rationnelle $C^{12}H^5,C^4H^5$, a la même formule $=$ $C^{16}H^{10}$, mais c'est un isomère, car il n'en possède pas les propriétés.

Il y a dans les huiles de houille trois carbures, le cumène, le pseudocumène, le mésitylène qui ont la composition $C^{18}H^{12}$, mais qui ont des propriétés différentes.

On connaît au moins cinq hydrocarbures ayant pour formule $C^{20}H^{14}$:

la tétraméthylbenzine......	$C^{12}H^2(C^2H^3)^4$
la diéthylbenzine..........	$C^{12}H^4(C^4H^5)^2$
l'éthylxylène..............	$C^{16}H^9(C^4H^5)$
le propyltoluène...........	$C^{14}H^7(C^6H^7)$,

et un dernier qui se forme en distillant du camphre sur l'acide phosphorique anhydre.

Nous insisterons sur un point intéressant les pharmaciens. Le chlore donne naissance à deux séries de dérivés avec le toluène, suivant qu'on opère à froid ou à chaud.

Dans le premier cas la substitution porte sur le phényle, dans le second sur le méthyle, et l'on a :

à froid.	à chaud.
$C^{12}H^4Cl,C^2H^3$	$C^{12}H^5C^2H^2Cl$
$C^{12}H^3Cl^2,C^2H^3$	$C^{12}H^5C^2HCl^2$
$C^{12}H^2Cl^3,C^2H^3$	$C^{12}H^5C^2Cl^3$

Le premier composé chloré de la deuxième série, traité par un lait de chaux dans des conditions convenables, fournit l'al-

cool benzylique que, par les agnets oxydants ménagés, on transforme en aldéhyde benzoïque (essence d'amandes amères). Seulement elle n'a pas l'odeur particulière due à l'acide prussique ; on la lui communique soit en l'agitant avec des traces de cet acide, soit en la rectifiant sur du tourteau d'amandes amères.

241 *bis*. Phénol, $C^{12}H^6O^2 = 94$. — On nomme aussi ce corps *l'alcool phénique, l'acide phénique, l'hydrate de phényle*. Il existe dans le castoreum; on a signalé son existence dans l'urine des herbivores et dans celle de l'homme. On le retire des portions d'huile de houille bouillant de 170° à 195°; on les agite avec de la soude caustique, on étend d'eau pour séparer les huiles insolubles, et on précipite le phénol, dissous dans l'alcali, en sursaturant la liqueur par de l'acide chlorhydrique.

L'acide salicylique distillé avec un excès de chaux le fournit aussi :

$$C^{14}H^6O^6 + 2\,CaO = 2\,(CaO)C^2O^4 + C^{12}H^6O^2.$$

Si l'on chauffe l'acide phénylsulfureux avec de l'hydrate de potasse vers 300°, on obtient le phénol potassique, $C^{12}H^5KO^2$. Le phénol s'obtient donc avec la benzine comme l'alcool avec l'éthylène (239).

Le phénol forme de belles aiguilles fusibles à 44°. Il bout à 188°. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il fournit avec le chlore, le brome, l'iode, des produits nombreux de substitution. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide azotique concentré, tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses, il fournit des cristaux jaune-citron, très amers, appelés d'abord *l'amer de Welter*, puis l'acide *carbazotique*, et connus aujourd'hui sous le nom d'acide *picrique*. Cet acide est très employé en teinture, soit directement pour faire les jaunes, soit combiné avec l'indigo pour produire les verts. Ce corps est du phénol trinitré, $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$. L'acide picrique se produit aussi quand la soie, le benjoin, l'aloès, l'indigo, etc., sont traités par l'acide azotique.

Le chlorure de chaux colore en bleu le phénol au contact de l'ammoniaque. M. Berthelot a formé une classe des divers composés qui ont le phénol pour type. Ils sont acides, car ils s'unissent aux bases, mais ils ne décomposent pas les carbonates. Ils ont de l'analogie avec les alcools, car ils forment avec les

acides des composés analogues aux éthers, mais ils ne produisent pas d'aldéhyde ni d'acide par leur oxydation.

C'est la classe des phénols.

Il y en a de monoatomiques comme le phénol proprement dit :

le crésylol retiré de la créosote........ $C^{14}H^{8}O^{2}$,
le phlorylol — — .... $C^{16}H^{10}O^{2}$,
et le thymol — de l'essence de thym.. $C^{20}H^{14}O^{2}$.

Il y en a de diatomiques :

1° L'oxyphénol $C^{12}H^{6}O^{4}$ et ses isomères résorcine, hydroquinon :

La *résorcine* fondue avec de l'acide phtalique donne un corps doué d'une magnifique fluorescence, la fluorescéine $C^{40}H^{12}O^{10}$. Cette substance se change par le brome dans le corps $C^{40}H^{8}Br^{4}O^{10}$ qui est l'*éosine* dont les sels fournissent de superbes couleurs.

L'hydroquinon donne par oxydation le *quinon* $C^{12}H^{4}O^{4}$.

2° L'oxyphénol toluique $C^{14}H^{8}O^{4}$ dont l'*orcine* est un isomère.

L'orcine se retire de certains lichens. Sous l'influence de l'ammoniaque et de l'oxygène elle donne une belle couleur rouge, l'orcéine.

A l'*orcine* se rattache le *tournesol* qui résulte aussi de l'action de l'air et de l'ammoniaque sur des lichens en présence de la chaux.

3° L'eugénol, $C^{20}H^{12}O^{4}$.

Il y en a de triatomiques :

le pyrogallol ou acide pyrogallique (333).. $C^{12}H^{6}O^{6}$,
la santonine (300)...................... $C^{30}H^{18}O^{6}$.

Il y en a de tétratomiques : .

l'alizarine............................ $C^{28}H^{8}O^{8}$.

Action sur l'organisme. — Le phénol appliqué sur la peau détermine une tache blanche. Il coagule l'albumine. Il est employé avec succès comme antiseptique, et le coaltar lui doit probablement cette même faculté. On s'en sert à l'extérieur pour panser les plaies qui suppurent. On l'administre quelquefois pour l'usage interne. A dose élevée il est toxique. On a indiqué le carbonate et surtout le sucrate de chaux comme antidotes du phénol.

5e FAMILLE.

CARBURES CAMPHÉNIQUES. TÉRÉBÈNES.

Formule générale, $C^{2n}H^{2n-4}$.

Cette série comprend les corps les plus différents par l'odeur, la saveur, le pouvoir rotatoire, l'action de la chaleur, de l'oxygène, des acides chlorhydrique, sulfurique.

Ils se rencontrent dans la plupart des essences végétales où ils sont associés à des corps ternaires, oxygénés ; et, comme ils sont plus volatils que ces derniers, on les sépare au moyen de distillations fractionnées.

Il en existe divers groupes. Deux surtout sont caractérisés. L'un contient :

	Point d'ébullition.
l'essence ou les essences de térébenthine...	157 à 160°
— de citron	170 à 175°
— de girofle	140 à 145°
— d'orange	175 à 180°
— de genièvre	vers 160°
— bergamote	— 183°
— poivre	— 167°
— élémi	— 180°

L'autre renferme :

l'essence de copahu	vers 245°
— cubèbes	— 240°

1 litre de vapeur de ceux-ci a le même poids que 1 litre ½ de vapeur d'essence de térébenthine et de citron. Ce rapport des densités de vapeur se retrouve dans les équivalents et la formule du deuxième groupe est $C^{30}H^{24}$, celle du premier étant $C^{20}H^{16}$; ainsi tandis que l'essence de térébenthine fournit un dichlorhydrate cristallisé $C^{20}H^{16}2HCl$, l'essence de copahu ou de cubèbes donne de dichlorhydrate $C^{30}H^{24}2HCl$. La densité des premières est voisine de 0,85, et celle des secondes est 0,92.

Le caoutchouc et la gutta-percha sont des hydrocarbures de cette série.

L'action de la chaleur, des acides sur l'essence de térébenthine permet d'obtenir des carbures de cette même série.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE, DE CITRON.

$$C^{20}H^{16} = 4 \text{ vol.}$$

242. L'essence de térébenthine se retire des conifères. Chaque espèce de végétal fournit un carbure distinct. La composition est identique, la densité et le point d'ébullition sont très voisins.

Le pouvoir rotatoire est très variable; ainsi l'essence de térébenthine de France dévie le plan de polarisation à gauche de 42°; celle d'Amérique dévie de 13° à droite; l'essence de citron exerce une déviation à droite de 50°; la déviation atteint 100° avec l'essence d'élémi.

Lorsqu'on fait agir le gaz chlorhydrique sur l'essence de térébenthine, il se forme immédiatement un composé cristallisable,

$$C^{20}H^{16}HCl;$$

puis au bout de quelques semaines il se produit un dichlorhydrate,

$$C^{20}H^{16}2\,HCl.$$

L'essence de citron donne immédiatement deux dichlorhydrates, l'un liquide, l'autre solide.

L'essence de térébenthine française s'extrait, dans le Midi, du *Pinus maritima*. Lorsque l'arbre a une vingtaine d'années, au moins, on pratique des incisions dans l'écorce; il s'écoule un liquide épais, appelé *térébenthine*, qu'on recueille dans des vases en terre ou en bois. Lorsque le suintement cesse on fait une entaille en un autre point. Un même arbre rapporte pendant une trentaine d'années.

La térébenthine filtrée sur de la paille est distillée avec de l'eau; il passe à la distillation de l'essence entraînée par l'eau, et il reste dans l'alambic des composés résineux, connus sous le nom de *colophane*.

L'essence, ainsi obtenue et redistillée à feu nu, est un mélange de divers carbures isomériques et de plusieurs produits oxygénés. Le seul moyen de l'obtenir pure consiste à distiller la térébenthine brute dans le vide parce qu'elle s'altère considérablement, vers son point d'ébullition, sous la pression ordinaire.

L'essence ordinaire est incolore, douée d'une odeur caracté-

6e FAMILLE.

Le cinnamène ou styrolène, $C^{16}H^8 = 4$ vol., forme le type d'une sixième famille, dont on a encore peu de termes.

On obtient le cinnamène en distillant l'acide cinnamique avec de la chaux. Il existe dans le styrax liquide, et on l'en retire en le distillant avec de l'eau, puis en lavant le produit avec une solution alcaline.

Il s'en forme quand on chauffe l'acétylène; la benzine, qui se forme d'abord, réagit sur l'acétylène comme il suit :

$$C^{12}H^6 + C^4H^2 = C^{16}H^8.$$

C'est un liquide très réfringent, dont la densité est 0,924, bouillant à 146°. Celui qui est retiré du styrax est actif sur la lumière polarisée.

AUTRES FAMILLES.

243. **Naphtaline.** — Lorsqu'on fait agir au rouge le styrolène sur l'acétylène ou sur l'éthylène on obtient un hydrocarbure très important, la naphtaline

$$C^{20}H^8 = 4 \text{ vol.}$$

C'est une matière, cristallisée en feuillets très beaux, qu'on extrait du goudron de houille par sa distillation. Il passe de 200° à 300° des huiles lourdes, qui cristallisent par le refroidissement. On exprime la masse, et on la purifie par sublimation dans une marmite surmontée d'un cône en carton. Elle fond à 79° et distille à 220°.

Laurent a une part considérable dans l'établissement de la loi des substitutions par la découverte d'un nombre considérable de dérivés chlorés, bromés, iodés et nitrés de ce corps, aussi remarquables par la beauté de leurs formes que par la régularité de leurs formules.

La naphtaline est accompagnée dans le goudron de houille par un magnifique hydrocarbure cristallisé en longues aiguilles fondant à 93° et bouillant à 285°. C'est l'*acénaphtène*, $C^{24}H^{10}$. Il se forme en faisant passer un mélange de naphtaline et d'éthylène dans un tube rouge.

Anthracène. — On trouve encore dans le goudron un autre hydrocarbure, l'*anthracène*. Pour l'en extraire on recueille le produit qui distille au-dessus de 300°, on le fait cristal-

liser plusieurs fois dans les huiles volatiles du goudron de houille, puis on le sublime. Sa formule est $C^{28}H^{10}$.

Il forme des feuillets très minces, fondant vers 210° et bouillant vers 360°. Sa vapeur est extrêmement âcre.

Alizarine.— L'année 1868 a été signalée par une découverte d'un haut intérêt scientifique, et d'une grande importance industrielle et même économique : c'est la synthèse de l'alizarine, un des principes de la garance, au moyen de l'anthracène, par MM. Graebe et Liebermann.

En vue de rechercher l'hydrocarbure duquel dérive l'alizarine, ils avaient chauffé ce corps avec de la poudre de zinc à une température élevée : ils obtinrent l'anthracène. Cette expérience les conduisit à envisager l'alizarine comme de la dioxyanthraquinone, et à la reproduire synthétiquement. Les égalités suivantes donnent le mécanisme de cette remarquable synthèse :

$$\underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} + O^6 = \underbrace{C^{28}H^8O^4}_{\text{Anthraquinone.}} + H^2O^2,$$

$$C^{28}H^8O^4 + Br^4 = \underbrace{C^{28}H^6Br^2O^4}_{\text{Dibromoanthraquinone.}} + 2\,HBr,$$

$$C^{28}H^6Br^2O^4 + 2\,KHO^2 = \underbrace{C^{28}H^6(HO^2)^2O^4}_{\text{Alizarine.}} + 2\,KBr.$$

Aujourd'hui on fabrique l'anthraquinone en oxydant l'anthracène soit par l'acide nitrique, soit par le bichromate de potasse et un acide, soit même par l'acide chromique.

La transformation de l'anthraquinone en alizarine n'exige plus l'emploi du brome. On commence par faire de l'acide anthraquinodisulfureux en chauffant l'anthraquinone avec de l'acide sulfurique renfermant 45 p. 100 d'anhydride ; on aura plus tard une alizarine à reflet bleu si ces corps sont employés à poids égaux : l'alizarine aura des reflets jaunâtres si le poids d'acide sulfurique est le double de celui de l'anthraquinone. Puis on sature cet acide et on le change en alizarine par la fusion avec un alcali :

$$C^{28}H^8O^4 + 2(S^2O^8H^2) = \underbrace{C^{28}H^6(S^2O^6H)^2O^2}_{\text{Acide antraquinodisulfureux.}} + 2(H^2O^2),$$

$$C^{28}H^6(S^2O^6H)^2O^2 + 2\,KHO^2 = C^{28}H^6(HO^2)^2O^2 + 2(S^2O^6K^2).$$

Cette dernière réaction se fait en chauffant de 200° à 280°, sous

pression, l'anthraquino-disulfite de sodium avec de la soude et du chlorate de potasse jusqu'à ce que la matière sans cesse agitée soit colorée en bleu violacé.

La masse obtenue est dissoute dans l'eau bouillante, et la solution traitée par un excès d'acide sulfurique à chaud : l'alizarine se précipite. On la lave et on la livre à l'état de pâte.

Purpurine.—La purpurine qui est du trioxyanthraquinone, ou, du moins, qui en possède la composition, a été préparée synthétiquement par M. de Lalande en chauffant vers 150° l'alizarine avec de l'acide sulfurique et de l'acide arsénique.

L'alizarine ne peut pas produire à elle seule le rouge garance et le rose, elle exige le concours de la purpurine; l'alizarine artificielle permet d'obtenir ces couleurs parce qu'elle renferme, suivant les circonstances de la préparation, d'autres produits colorants; on y a trouvé notamment deux isomères de la purpurine que M. Rosenstiehl a obtenus en partant de l'acide benzoïque et divers isomères de l'alizarine.

L'alizarine artificielle se présente sous forme de belles aiguilles orangées, identiques à l'alizarine naturelle, dont la puissance tinctoriale est extrêmement considérable.

Pour obtenir l'alizarine avec la garance, on épuise à l'eau la poudre de garance, et on chauffe la poudre vers 100° avec de l'acide sulfurique concentré. On obtient une matière charbonneuse, nommée *garancine,* qui fournit l'alizarine sublimée quand on la chauffe avec précaution.

L'alizarine, $C^{28}H^{8}O^{8}$, se sublime vers 215°, et est fort stable.

Peu soluble dans l'eau froide, elle l'est d'avantage dans l'eau bouillante. Elle se dissout bien dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et le sulfure de carbone.

L'acide sulfurique concentré la dissout avec une teinte rouge de sang; l'eau la reprécipite.

Avec l'acide nitrique elle donne de l'acide oxalique et de l'acide phtalique.

Elle se dissout dans les alcalis libres et carbonatés.

L'huile de houille contient encore le phénanthrène isomère de l'anthracène, le fluorène $C^{26}H^{10}$, le pyrène $C^{32}H^{10}$, le chrysène $C^{36}H^{12}$.

L'eucalyptus globulus (myrtacées) contient un liquide à

odeur de menthe, dextrogyre, dont la densité est 0,905, et le point d'ébullition 175°.

Ce corps est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide phosphorique l'attaque pour donner un hydrocarbure, $C^{24}H^{18}$.

On utilise les propriétés aromatiques de l'Eucalyptus, et on a recommandé l'Eucalyptol dans le catarrhe pulmonaire.

RÉSINES. BAUMES. GOMMES-RÉSINES.

Ces corps sont des produits d'oxydation des essences. On donne le nom de *gommes-résines* aux résines qui contiennent un suc gommeux, et celui de baumes aux résines qui renferment de l'acide benzoïque ou de l'acide cinnamique.

Les résines sont des corps plus ou moins colorés, durs et cassants. Elles sont fusibles, non volatiles; elles brûlent avec une flamme fuligineuse. Elles sont insolubles dans l'eau, généralement solubles dans l'alcool, l'éther et les essences.

Plusieurs sont acides. C'est le cas de la plus importante de toutes, la résine du pin, appelée *colophane, arcanson*, de laquelle on a retiré trois acides isomères les acides pinique, sylvique et pimarique, $C^{40}H^{30}O^{4}$. Elle forme le résidu fixe de la distillation de l'essence de térébenthine. Elle sert à faire les vernis, la cire à cacheter, et des combinaisons avec les alcalis, appelées savons de résine.

Voici le nom et l'origine des principales résines:

Le **succin**, résine fossile qu'on trouve dans les lignites ou dans les sables d'alluvion de la Baltique; en rognons jaunes semblables à la gomme.

La **résine animé**, qui provient de l'*Hymenæa courbaril* (Légumineuses).

La **sandaraque** — du *Thuya articulata* (Conifères).

La **résine élémi** — des *Amyris* ou *icica* (Térébinthacées).

La **résine copal** — des *Hymenæa* (Légumineuses).

La **résine tacamaque** — du *Fugara octandra* (Xantoxylées).

Le **sang-dragon** — du *Pterocarpus draco* (Légumineuses), et du *Calamus draco* (Palmiers).

La **gomme laque**, qui exsude du *Croton lacciferum* (Euphorbiacées) et de divers *Ficus* (Artocarpées), par suite de la piqûre d'un hémiptère (*Coccus lacca*).

Le **ladanum**, qui s'écoule du *Cistus creticus* (Cistinées).

La **poix de Bourgogne**, qui suinte de l'*Abies excelsa* (Conifères).
Le **mastic**, exsudation du *Pistacia lentiscus* (Térébinthacées).

GOMMES-RÉSINES.

Les principales sont :

La **gomme-gutte**, fournie par l'*Hébradendron cambogioides* (Guttifères).
La **scammonée**, fournie par le *Convolvulus scammonia* (Convolvulacées).
La **gomme ammoniaque**, fournie par le *Dorema ammoniacum* (Ombellifères).
Le **galbanum**, fourni par le *Bubon galbanum* et le *Galbanum officinale* (Ombellifères).
L'**opopanax**, fourni par l'*Opopanax chironium* (Ombellifères).
Le **sagapenum**, fourni par un *Ferula* (Ombellifères).
Le **bdellium**, fourni par l'*Heudelotia africana* (Thérébinthacées).
L'**assa fœtida**, fournie par les *Ferula assa fœtida* et *orientalis* (Ombellifères).
La **myrrhe**, fournie par le *Balsamodendrum myrrha* (Térébinthacées).
L'**euphorbe**, fournie par divers *Euphorbia* (Euphorbiacées).

BAUMES.

Les principaux sont le baume du *Pérou*, de *Tolu*, du *Canada*, le *styrax* et le *benjoin*.

ALCOOLS.

243 *bis*. On donne ce nom à une classe de corps neutres, aussi importants que nombreux, qui ont pour caractère essentiel de réagir sur les acides pour donner de l'eau et des corps nommés *éthers*.

Les alcools appartiennent au type eau de Gerhardt (36) et on peut les représenter très simplement en prenant ce type pour origine de ces corps.

Il y a des alcools qu'on peut envisager comme dérivant de 1, 2, 3, 4, moléc. d'eau, dans lesquels 1, 2, 3, 4, moléc. d'H sont remplacées par des groupements mono, di, tri, tétratomiques, comme il y a des acides mono, bi, tri, tétratomiques.

Nous avons traité des phénols (241 *bis*) pour ne pas les séparer des produits extraits, comme le phénol, du goudron de houille.

Il y a des composés, comme l'acide lactique, l'aldéhyde salicylique, etc., qui possèdent certains caractères des alcools, outre ceux des acides ou des aldéhydes. Nous n'en dirons que quelques mots, et nous traiterons ici seulement des alcools monoatomiques, renvoyant (301) les alcools polyatomiques en raison de leur complexité.

ALCOOLS MONOATOMIQUES.

Ces corps, qui ont pour type l'alcool ordinaire, sont caractérisés par ce fait, qu'ils renferment 2 équivalents d'oxygène, et qu'ils ne peuvent donner avec les acides monobasiques qu'un seul éther.

On en connaît six familles qui correspondent aux six premières familles de carbures.

Voici la liste des alcools divisés par familles.

1re *famille*. Leur formule générale est $C^{2n}H^{2n} + {}^{2}O^{2}$.

Alcool méthylique (*esprit de bois*)........	$C^2H^4O^2$.
— éthylique (*esprit-de-vin*)...........	$C^4H^6O^2$.
— propylique.......................	$C^6H^8O^2$.
— butylique........................	$C^8H^{10}O^2$.
— amylique (*huile de pomme de terre*)..	$C^{10}H^{12}O^2$.
— caproïque........................	$C^{12}H^{14}O^2$.
— œnanthylique.....................	$C^{14}H^{16}O^2$.
— caprylique (310),..................	$C^{16}H^{18}O^2$.

Alcool éthalique (308)..................... $C^{32}H^{34}O^2$.
— cérotique......................... $C^{5}H^{54}O^2$.
— mélissique........................ $C^{60}H^{62}O^2$.

2e *famille*. Leur formule générale est $C^{2n}H^{2n}O^2$.

Alcool acétylique......................... $C^4H^4O^2$.
— allylique......................... $C^6H^6O^2$.
— mentholique...................... $C^{20}H^{20}O^2$.

3e *famille*. Leur formule générale est $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

Alcool campholique (*camphre de Bornéo*).. $C^{20}H^{18}O^2$.

4e *famille*. La formule générale est $C^{2n}H^{2n-6}O^2$.

Alcool benzzlique (261).................. $C^{14}H^8O^2$.
— toluylique......................... $C^{16}H^{10}O^2$.
— cumolique.......................... $C^{18}H^{12}O^2$.
— cyménique.......................... $C^{20}H^{14}O^2$.

5e *famille*. La formule générale est $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

Alcool cinnamique....................... $C^{18}H^{10}O^2$.
— cholestérique (356)................ $C^{52}H^{44}O^2$.

Nous nous occuperons presque exclusivement de la première qui se rattache à celle du formène, car on peut la représenter par la formule générale :

$$C^{2n}H^{2n+2}O^2, \text{ (le formène étant) } C^{2n}H^{2n+2}.$$

Le nombre des alcools possibles, même ceux de cette famille seulement, est en quantité très considérable. La théorie des radicaux permet de bien saisir cette extrême multiplicité.

Soit le carbure fondamental, le formène C^2H^4, l'alcool type sera l'alcool méthylique qu'on représente par la formule

$$C^2H^3(HO^2) = C^2H^4O^2.$$

Supposons qu'on remplace un seul des trois équivalents de H^3 par un radical composé, on aura un alcool dit *primaire*; le plus simple de tous est l'alcool ordinaire,

$$C^2H^2(C^2H^3)HO^2 = C^4H^6O^2,$$

Mais il y en aura beaucoup d'autres qui auront le même groupement où (C^2H^3) sera remplacé par d'autres radicaux.

Supposons qu'on remplace non plus un seul, mais *deux* équivalents de H^3 par un radical, on aura un alcool *secondaire* dont le plus simple est un alcool propylique,

$$C^2H(C^2H^3)^2HO^2 = C^6H^8O^2.$$

Supposons enfin qu'on remplace les trois équivalents de H par des radicaux, on aura un alcool *tertiaire* dont le plus simple sera un alcool butylique,

$$C^2(C^2H^3)^3HO^2 = C^8H^{10}O^2.$$

Il est clair que l'alcool méthylique et l'alcool vinique, les deux premiers termes de cette famille sont uniques; les autres ont, au contraire, des isomères et ils en ont d'autant plus qu'on s'élève dans la série. Ainsi l'alcool butylique en a 4 :

L'alcool *normal* bouillant à..	115° =	$C^8H^{10}O^2$ =	4 vol.
Un alcool secondaire.........	99° =	» =	»
Un alcool tertiaire...........	82° =	» =	»
L'alcool dit de fermentation ..	108° =	» =	»

Nous avons souligné le mot *normal*. On donne ce nom à l'alcool nécessairement *primaire* qui offre plus de stabilité que les autres, soit à l'état libre, soit dans les éthers qu'il forme. Son point d'ébullition, celui de ses éthers, celui de l'acide qu'il fournit par oxydation sont plus élevés que ceux de ses isomères.

Les alcools normaux s'obtiennent par un procédé général.

Soit l'alcool méthylique. On le change en cyanure (éther cyanhydrique). On fait bouillir celui-ci avec de l'alcali : ce qui fournit l'acide acétique. L'acétate de chaux, distillé avec du formiate de chaux fournit l'aldéhyde vinique qu'on transforme par hydrogénation en alcool vinique.

Celui-ci par le même mécanisme produira l'alcool propylique lequel donnera l'alcool butylique et ainsi de suite.

On distingue aussi les *iso-alcools*. Ils se forment par l'action de l'hydrogène naissant sur les acétones (*M. Friedel*).

Ce sont des alcools secondaires.

On obtient les alcools de cette famille par deux autres procédés généraux. Le premier consiste à substituer dans le carbure générateur 1 éq. de Cl, Br ou I à 1 éq. d'H, et à décomposer ce composé par un alcali ou par l'oxyde d'argent :

$$(C^{2n}H^{2n+1})Cl + KHO^2 = C^{2n}H^{2n+1}(HO^2) + KCl.$$

Le second consiste à combiner un carbure de la forme $C^{2n}H^{2n}$ à l'acide sulfurique (239 *bis*) et à décomposer ensuite l'acide sulfoconjugué par l'action des alcalis.

On avait donné le nom de *pseudo-alcools* aux corps obtenus par ce dernier moyen; il n'y a pas lieu de maintenir cette distinction; les alcools produits rentrent dans une des classes précédentes.

ALCOOL ORDINAIRE.

SYNONYME : esprit de vin.

$$C^4H^6O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = C^4H^4(H^2O^2) = 46 = 4 \text{ vol.}$$

Densité de vapeur rapportée à l'air, 1,60.
Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 46.
Formule moléculaire, $\text{Є}^2H^6\text{Θ}$ (36.)
Bout à 78°,4. N'a pas pu être solidifié. Densité à 0° = 0,815.

243 *bis*. On le prépare par la *fermentation* des liquides sucrés que l'on abandonne à une température de 25° à 30° avec une petite quantité de levûre de bière. Le sucre de canne ne fermente pas immédiatement sous l'influence de la levûre, il se change en deux autres sucres, le glucose et le lévulose,

$$C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Dans la fermentation alcoolique la majeure partie du sucre se décompose en alcool et en acide carbonique :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^4H^6O^2) + 4CO^2\,;$$

et Gay-Lussac avait admis que telle était la réaction productrice de l'alcool.

L'égalité précédente rend compte de la transformation de 94 ou 95 centièmes du sucre au plus; mais, outre l'alcool et l'acide carbonique, il se forme toujours de l'acide succinique, de la glycérine et de la levûre; ces produits correspondent à 5 ou à 6 pour 100 du sucre. Nous n'en sommes plus réduits, grâce à M. Pasteur, à dire que la levûre agit par sa présence. Ce dédoublement est un phénomène corrélatif du développement vital des cellules végétales du *mycoderma cerevisiæ*, qui constituent la *levûre de bière* ou le *ferment alcoolique*.

Quelquefois on trouve le sucre dans des produits naturels (*raisins, betteraves*); souvent on fabrique du glucose avec la fécule, les grains, pour le changer ensuite en alcool; on retire beaucoup d'alcool aujourd'hui des mélasses de betterave. L'alcool produit par la fermentation est très étendu d'eau; on l'en sépare par distillation. Cette opération s'exécute aujourd'hui dans des alambics dont la construction est basée sur un principe donné par Adam de Montpellier, et qui ont été perfectionnés par Laugier, Derosne, Dubrunfaut, etc. Le liquide alcoolique n'arrive dans la chaudière, placée sur le foyer, qu'après avoir servi

à rafraîchir les serpentins à travers lesquels passe la vapeur d'alcool produite, et après avoir séjourné dans des chaudières supérieures, où il a dégagé la majeure partie de l'alcool. Quant à l'eau, dont la volatilité est moindre que celle de l'alcool, elle retombe dans les chaudières, d'où on la soutire.

L'application rationnelle de cette méthode distillatoire permet d'obtenir des liquides contenant jusqu'à 90 pour 100 d'alcool, mais il est difficile d'aller au delà de ce point de concentration. Pour préparer l'alcool plus concentré, on doit faire usage de substances avides d'eau. Le chlorure de calcium anhydre ne convient pas, parce qu'il s'unit avec l'alcool. Le sulfate de cuivre anhydre, le carbonate de potasse desséché, la chaux vive ne produisent pas de l'alcool tout à fait absolu. Mais il est rare qu'on ait besoin d'alcool absolument anhydre. On obtiendra de l'alcool à 97c en faisant macérer de l'alcool à 85 pendant deux jours avec de la chaux, ou mieux avec le sixième ou le septième de son poids de carbonate de potasse desséché, puis en le distillant au bain-marie. Enfin, si l'on voulait préparer de l'alcool absolu, on ferait macérer de l'alcool très concentré avec de la baryte jusqu'à ce que la liqueur fût colorée en jaune, puis on distillerait au bain-marie. Dans ce cas la baryte forme un éthylate $C^4H^5BaO^2$, soluble dans l'alcool anhydre] et précipitable par l'eau. La distillation doit être conduite avec lenteur parce que l'éthylate moins soluble à chaud qu'à froid se précipite et occasionne des soubresauts.

L'alcool absolu est un liquide incolore, plus mobile que l'eau, doué d'une odeur spiritueuse agréable et d'une saveur brûlante. Il bout à 78°,4. Il est neutre. Il est combustible, et il brûle avec une flamme peu éclairante.

Il est assez avide d'eau pour s'échauffer au contact de ce liquide, et pour attirer l'humidité de l'air. Il se contracte en se mélangeant à l'eau; le maximum de contraction a lieu quand on mêle à 15° 52v,3 d'alcool absolu et 47v,7 d'eau : au lieu de 100v, on en obtient 96v,3. A ce moment il se dégage de nombreuses bulles d'air, et le mélange s'échauffe.

La richesse des mélanges d'alcool et d'eau s'évalue par des aréomètres. On employait autrefois le pèse-esprit de Cartier; on ne se sert plus guère aujourd'hui que de l'aréomètre centésimal de Gay-Lussac. Cet appareil ne donne exactement la teneur en alcool que si la température est de 15°, parce que la dilatation de l'alcool varie considérablement avec la température.

Des corrections sont nécessaires pour les autres températu-

res; ces corrections ont été calculées par Gay-Lussac, et se trouvent dans des tables données au commencement de ce volume. Faute de ces tables on calculera la correction par la formule

$$x = C \pm 0,4\ t.$$

x est la richesse cherchée, C la richesse donnée par l'appareil. On met le signe + quand la température observée est supérieure à 15°; on met le signe — dans le cas contraire. L'alcoomètre ne donne des résultats exacts que si le liquide essayé est un mélange d'alcool et d'eau, et on ne peut pas s'en servir pour l'analyse des vins, de la bière, etc., parce que ces liquides contiennent des sels, des matières colorantes, qui modifient la densité du mélange d'eau et d'alcool. On soumet ces liquides à la distillation dans de petits alambics dont le dessin ci-joint donne une idée (*fig.* 102) :



Fig. 102.

On introduit le liquide dans l'éprouvette jusqu'au trait *a*, et on le verse dans le ballon. On chauffe, et l'on distille jusqu'à ce que le liquide affleure à la division 1/2. On rajoute de l'eau jusqu'au trait *a*, on agite et on prend le titre à l'alcoomètre. Il n'est même pas nécessaire de distiller la moitié de la liqueur; Gay-Lussac a reconnu que tout l'alcool passe dans le premier tiers.

On nomme *esprits* des mélanges d'eau et d'alcool renfermant plus d'alcool que d'eau; les *eaux-de-vie* contiennent plus d'eau que d'alcool.

Le titre alcoolique des liquides consommés en boissons est variable :

Vins de Madère........	20 pour 100	environ.	
— Malaga.........	14 à 16	—	
— Bourgogne.....	9 à 13	—	
— Bordeaux......	7,5 à 12	—	
Cidre..................	2 à 7	—	
Bière..................	1 à 8	—	

L'alcool dissout la potasse, la soude, la baryte, quelques azotates, beaucoup de chlorures, différents sels oxygénés, et divers gaz. En réalité, il se produit avec plusieurs de ces matières de véritables combinaisons chimiques; c'est ce qui arrive avec la chaux, le chlorure de calcium et l'azotate de magnésie. Il se mêle en toutes proportions à l'éther; il dissout les résines, les essences et une grande quantité de corps organiques.

Les propriétés chimiques de l'alcool sont très intéressantes. La vapeur d'alcool est décomposée par son passage dans un tube chauffé au rouge; il se forme de l'hydrogène, du gaz des marais, de l'oxyde de carbone, de petites quantités de naphtaline, de benzine et d'acide phénique.

4 volumes de vapeur d'alcool exigent 12 volumes d'oxygène pour être complètement brûlés, c'est à dire trois fois le volume :

$$C^4H^6O^2 + O^{12} = 2C^2O^4 + 3H^2O^2.$$

L'alcool s'altère à la longue en présence de l'air et de l'eau, et donne des composés acides. Cette action est rapide si l'on place dans la vapeur d'alcool une spirale de platine préalablement rougie. Piquez une petite spirale de platine dans la mèche d'une lampe à alcool, allumez la lampe, puis soufflez-la ; vous verrez la spirale rester incandescente, surtout si vous avez soin de placer autour de la mèche un verre percé aux deux bouts qui fait tirage et modère le refroidissement produit par l'air. Le platine divisé agit plus énergiquement encore, si l'on fait tomber goutte à goutte de l'alcool très concentré dans une capsule contenant du noir de platine, on le voit rougir; des fumées se produisent, et se condensent bientôt en un liquide acide contenant surtout de l'aldéhyde et de l'acide acétique.

La même oxydation a lieu quand l'alcool étendu est abandonné à l'air en présence de la mère du vinaigre, matière qui se forme à la surface du vin qui s'aigrit et qui est constituée par

un végétal cryptogamique (*mycoderma aceti*). (M. Pasteur.) Telle est la base de la fabrication des vinaigres de vin et d'alcool.

Les mêmes matières se forment encore lorsqu'on distille de l'alcool avec un mélange de bioxyde de manganèse, ou de bichromate de potasse, et d'acide sulfurique; il se produit aussi pendant ces réactions de l'éther acétique, de l'acétal, etc.

Il se passe une réaction analogue lorsque l'on fait agir le chlore sur l'alcool. Outre les produits précédents, il se forme du chloral, corps qui peut être envisagé comme de l'aldéhyde trichloré, $C^4HCl^3O^2$ (260).

Le chlorure de chaux réagit sur l'alcool pour donner le chloroforme (256).

L'acide nitrique fumant réagit sur l'alcool, avec une véritable explosion; il convient donc de n'attaquer l'alcool que par de l'acide nitrique peu concentré. Il se forme de l'aldéhyde, de l'acide acétique, de l'éther acétique, de l'éther nitreux provenant de l'action de l'alcool sur les vapeurs nitreuses, divers acides, formique, glycollique, carbonique, oxalique.

La soude, la potasse attaquent l'alcool à froid, car les solutions alcooliques de soude et de potasse brunissent avec le temps : il se forme de l'acétate de potasse et des résines. Si l'on fait passer de la vapeur d'alcool sur de la chaux sodée chauffée vers 250°, il se produit de l'hydrogène, et de l'acétate alcalin, qui se décomposerait lui-même à une température plus élevée en gaz des marais et en eau sous l'influence de l'hydrogène.

Lorsqu'on a dissous de l'argent ou du mercure dans l'acide azotique et que l'on ajoute de l'alcool à 90c dans la solution refroidie, une vive ébullition se déclare, et il se dépose bientôt un précipité cristallin explosible à 185° ou par le choc. Ce corps est le fulminate de mercure, corps que l'on considère comme dérivé du cyanure de méthyle, C^2H^3Cy, par la substitution de 1 équivalent de vapeurs nitreuses et de 2 équivalents de mercure à 3 équivalents d'hydrogène, et dont la formule est alors

$$C^2(AzO^4)Hg^2Cy.$$

Le potassium attaque l'alcool absolu et se dissout en dégageant de l'hydrogène; il se sépare par le refroidissement de l'éthylate de potasse (*alcool potassé*), $C^4H^5KO^2$. Le sodium se comporte de la même manière. Ces composés au contact de l'eau régénèrent l'alcool et donnent de la potasse.

Les acides attaquent l'alcool, et fournissent les éthers dont nous allons faire l'étude.

Action sur l'économie. Emplois de l'alcool en pharmacie.— L'alcool coagule le sang; aussi produit-il instantanément la mort lorsqu'on l'injecte dans les veines. C'est un excitant énergique. On a vu l'ingestion d'une forte dose de liqueur alcoolique amener la mort en une demi-heure. L'écume sort de la bouche, des selles involontaires ont lieu, et le malheureux succombe dans une insensibilité complète et un coma profond.

Nous ne pouvons insister ici sur les effets de l'alcool absorbé à doses fortes et continues, sur *l'alcoolisme* proprement dit, bien différent de l'*ivresse*, et qui fait tant de ravages.

Disons seulement que les effets sur l'organisme varient avec la pureté de l'alcool, et que la présence dans les eaux-de-vie de grains, de mélasses des alcools supérieurs, propionique, butylique, amylique, en aggrave singulièrement l'action pernicieuse. Il y a une question d'hygiène, encore mal connue, du plus puissant intérêt.

Sa puissance dissolvante le fait employer fréquemment en médecine, et on nomme *teintures alcooliques* les solutions des médicaments dans ce liquide. On ne devrait employer en pharmacie que de l'alcool de vin; on doit proscrire tout alcool de goût fade ou mauvais, ou se troublant par l'eau. Il faut l'avoir préalablement soumis à la distillation au bain-marie.

L'alcool dont on fait usage doit être à un titre variable suivant la nature de la matière à dissoudre. S'agit-il d'une résine ou d'un corps tout à fait insoluble dans l'eau, on préférera un alcool très concentré. On choisira au contraire un alcool plus ou moins étendu lorsqu'on se proposera de dissoudre une matière soluble dans l'alcool et dans l'eau.

Il n'agit pas seulement comme dissolvant, mais encore comme agent de conservation des matières organiques : double propriété qui le rend précieux pour la préparation des médicaments.

Le Codex indique l'alcool à 60, à 80 à 90 degrés centésimaux.

Parmi les liqueurs pharmaceutiques qui contiennent de l'alcool on distingue : les *alcoolés*, ou simples solutions, les *alcoolatures*, teintures faites avec les plantes fraîches; les *alcoolats*, préparations dans lesquelles on fait distiller l'alcool sur les substances; les *vins* médicinaux. Ces derniers contiennent les divers principes des vins. Tous ces médicaments doivent être conservés dans des vases bouchés.

ÉTHERS.

244. On donne ce nom à des produits formés par l'action des alcools sur les acides, qui contiennent les éléments de l'alcool et de l'acide, moins une certaine quantité d'eau. Ce sont des corps comparables jusqu'à un certain point aux sels, car ceux-ci renferment aussi les éléments de la base et de l'acide hydratés avec lesquels on les produit, moins une certaine quantité d'eau:

$$\left\{\begin{array}{l} \underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{éther chlorhydrique.}} = C^4H^6O^2 + HCl - H^2O^2. \\ KCl = KOHO + HCl - H^2O^2. \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{éther acétique.}} = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2. \\ \underbrace{C^4H^3KO^4}_{\text{acétate de potasse.}} = KOHO + C^4H^4O^4 - H^2O^2. \end{array}\right.$$

De même que les sels sont susceptibles de fixer les éléments de l'eau et de régénérer la base et l'acide, les éthers peuvent reconstituer l'alcool et l'acide en s'unissant aux éléments de l'eau.

Une molécule d'alcool peut agir sur une molécule de ce même alcool et donner un corps improprement appelé l'éther sulfurique, qui dérive de l'alcool comme les éthers :

$$C^8H^{10}O^2 = 2\,C^4H^6O^2 - H^2O^2.$$

Les éthers sont le plus souvent liquides; ils sont très peu solubles dans l'eau, tandis qu'ils se dissolvent bien dans l'alcool et dans l'éther.

Ils sont destructibles à la longue par l'eau, et ils régénèrent l'alcool; les alcalis activent la réaction :

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{éther acétique.}} + KHO^2 = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{alcool.}} + \underbrace{C^4H^3KO^4}_{\text{acétate de potasse.}}.$$

L'ammoniaque ne se comporte pas avec ces corps comme la potasse et la soude. Avec les éthers des hydracides et de certains oxacides minéraux énergiques il se produit des alcalis (272); avec les éthers des acides organiques on obtient des *amides*, substances qui diffèrent du sel ammoniacal correspondant à chaque acide par l'élimination de l'eau :

$$C^8H^8O^4 + AzH^3 = C^4H^6O^2 + \underbrace{C^4H^3O^2\,(AzH^2)}_{\text{acétamide.}};$$

aussi obtient-on souvent les amides en chauffant les sels ammoniacaux. Le premier amide connu, l'oxamide, a été préparé de cette façon, en 1830, par M. Dumas.

L'oxygène agit faiblement sur les éthers; on obtient dans certains cas de l'aldéhyde $C^4H^4O^2$, qui à son tour peut être transformé en acide acétique.

Le chlore agit sur les éthers composés en se substituant, soit à l'hydrogène de l'alcool, équivalent à équivalent, soit à l'hydrogène de l'acide, soit à l'hydrogène de l'un et de l'autre. Ainsi, le chlore en agissant sur l'éther acétique donne d'abord le composé $C^4H^3Cl^2O,C^4H^3O^3$. L'action prolongée du chlore sous l'influence du soleil fournit l'éther acétique perchloré,

$$C^4Cl^5O\ C^4Cl^3O^3 = C^8Cl^8O^4.$$

L'éther oxalique fournit l'éther oxalique perchloré,

$$C^{12}Cl^{10}O^8.$$

L'action du chlore sur les éthers des hydracides donne des produits de substitution très nets (248).

Les équations précédentes représentent le mode de génération des éthers, et c'est un point capital qu'on ne doit pas oublier. On a représenté aux diverses époques les éthers par des systèmes de formules différents.

245. Constitution des éthers. — 1° M. Dumas a assimilé autrefois les éthers aux sels ammoniacaux en faisant jouer à l'éthylène C^4H^4 le rôle que remplit le corps AzH^3 dans les sels ammoniacaux; de même que le chlorhydrate d'ammoniaque a pour formule

$$AzH^3HCl,$$

l'éther chlorhydrique se représente par

$$C^4H^4HCl.$$

L'éther acétique devient

$$C^4H^4(C^4H^4O^4),$$

comme l'acétate d'ammoniaque est

$$AzH^3(C^4H^4O^4).$$

Dans cette notation l'alcool est représenté par

$$C^4H^4(H^2O^2).$$

Ce système présente des avantages réels, car, ainsi que l'a fait remarquer M. Berthelot, cette dernière formule montre que l'on pourra remplacer dans l'alcool H^2O^2 par une quantité d'un autre corps, $C^4H^4O^4$,HCl, etc., occupant le même volume. Ces formules indiquent à première vue l'acide et l'alcool qui forment les éthers.

2° Berzélius a donné aux éthers des formules dualistiques comparables à celles des sels dans la nomenclature ordinaire :

Chlorure d'ammonium................	AzH^4Cl,
— d'éthyle (*éther chlorhydrique*).	C^4H^5Cl.
Acétate d'ammoniaque................	$AzH^4OC^4H^3O^3$,
— d'éthyle (*éther acétique*)......	$C^4H^5OC^4H^3O^3$.

C^4H^5 est un radical composé, nommé l'éthyle, jouant le rôle des corps simples : c'est l'application de la théorie de l'ammonium aux éthers.

3° Système de Gerhardt, *notation typique* (236).

L'alcool, les acides dérivent de l'eau :

Eau................. $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^2.$

Alcool............... $\left.\begin{matrix}(C^4H^5)\\H\end{matrix}\right\} O^2.$

Acide acétique........ $\left.\begin{matrix}(C^4H^3O^2)\\H\end{matrix}\right\} O^2.$

Les éthers formés par les acides oxygénés (*éthers composés*) appartiennent au même type l'eau H^2O^2 (36).

Éther acétique.... $\left.\begin{matrix}(C^4H^5)\\(C^4H^3O^2)\end{matrix}\right\} O^2.$

Les éthers formés par les hydracides (*éthers simples*) se rat-

tachent au type de l'acide chlorhydrique ou de l'hydrogène, comme les chlorures (80).

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}(C^4H^5)\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Ce système a le grave inconvénient de rapporter les éthers à deux types différents; or nous avons vu qu'ils se forment d'après une équation génératrice unique (245).

De plus il fait intervenir une foule de radicaux; nous n'oublierons pas que la plupart sont des *êtres fictifs* et non des corps réels.

Nous emploierons l'un ou l'autre de ces systèmes suivant qu'il nous paraîtra mieux expliquer la réaction dont il est question. Cela aura d'ailleurs l'avantage de familiariser les élèves avec ces diverses notations, et de leur montrer que nous n'avons pas la prétention d'exprimer la constitution intime des corps.

246. **Préparation des éthers.** — Pour préparer les éthers on fait d'ordinaire réagir l'alcool sur l'acide, ou sur un sel de cet acide auquel on ajoute de l'acide sulfurique.

Si l'acide est peu énergique on lui ajoute de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique.

M. Berthelot a montré que l'éthérification de beaucoup d'acides faibles, qui est impossible à la pression ordinaire, se déclare en les chauffant vers 160° à 220° dans des tubes scellés.

M. Wurtz a établi que les acides s'éthérifient lorsqu'on chauffe leur sel d'argent avec de l'iodure d'étyle dans des tubes scellés.

Souvent on prépare les éthers en distillant un sel avec de l'éthylsulfate de potasse,

$$\underbrace{C^4H^5OHOS^2O^6}_{\text{éthylsulfate de potasse.}} + KCy = \underbrace{C^4H^5Cy}_{\text{cyanure d'éthyle.}} + KOHOS^2O^6.$$

ÉTHER CHLORHYDRIQUE ou CHLORURE D'ÉTHYLE.

C^4H^5Cl ou $C^4H^4(HCl) = 64,5$. Cet équivalent correspond à 4 vol.
Densité rapportée à l'air, 2,22.
Densité rapportée à l'hydrogène ou poids moléculaire, 64,5.
Formule moléculaire $Є^2H^5Cl$ (36).
Il bout à 12°.

247. Ce corps se forme en petite quantité lorsqu'on fait agir l'éthylène sur l'acide chlorhydrique.

Pour le préparer on sature avec du gaz chlorhydrique de l'alcool contenu dans un flacon entouré d'eau froide, puis on distille le mélange après 10 à 15 heures de contact. A cet effet on place dans une cornue l'alcool saturé, et on chauffe légèrement; on lave le gaz dans un flacon plein d'eau, et refroidi, qui retient l'acide chlorhydrique resté libre; on force le gaz à passer dans une éprouvette contenant du chlorure de calcium fondu, et on le recueille dans un récipient entouré d'un mélange de glace et de sel :

$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + H^2O^2,$$

ou bien :

$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^4(HCl) + H^2O^2.$$

On l'obtient encore en versant dans un ballon contenant 2 p. de sel marin le mélange de 1 p. d'alcool et de 1 p. d'acide sulfurique; on chauffe faiblement, et on recueille l'éther comme précédemment.

C'est un liquide d'odeur agréable, très mobile. La chaleur rouge le détruit en éthylène et en gaz chlorhydrique. Il est combustible et brûle avec une flamme fuligineuse verte; cette teinte se produit avec les divers composés du chlore. L'eau en dissout le cinquantième de son volume; l'alcool le dissout parfaitement.

Il fournit avec le chlore une série complète et régulière de produits de substitution, qui ne sont pas identiques, mais isomères avec les produits chlorés de l'éthylène. Leurs formules sont :

$$C^4H^4Cl^2,$$
$$C^4H^3Cl^3,$$
$$C^4H^2Cl^4,$$
$$C^4HCl^5.$$

Le dernier produit C^4Cl^6 est identique. Ce sesquichlorure chauffé au rouge se transforme en protochlorure C^4Cl^4 et en chlore.

Ce composé, mis en solution dans l'eau, dans l'alcool ou dans l'éther, ne précipite pas le nitrate d'argent.

ÉTHER IODHYDRIQUE ou IODURE D'ÉTHYLE.

C^4H^5I ou $C^4H^4(HI) = 156$. Cet équivalent représente 4 volumes.
Densité rapportée à l'air, 5,45.

Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 156. (36)
Formule moléculaire, C^2H^5I.
Bout à 72°,2.

248 *bis*. On l'obtient en faisant réagir l'alcool sur l'iodure de phosphore. L'action est violente avec le phosphore blanc; elle est beaucoup moins forte avec le phosphore rouge. On place dans une cornue 600 gr. d'alcool très concentré, 140 grammes de phosphore amorphe, et on ajoute à ce mélange, en cinq à six fois, 450 gr. d'iode. On distille presque à sec. Le produit condensé dans le récipient est lavé avec de l'eau contenant un peu de potasse, puis avec de l'eau pure; il est desséché sur du chlorure de calcium, puis redistillé.

L'iodure d'éthyle est liquide, incolore. Sa densité est 1,975. Il se colore à la lumière en se décomposant légèrement : on le décolore en l'agitant avec une solution alcaline qui absorbe l'acide mis en liberté. Il brûle avec une flamme verte et un dépôt d'iode.

Il réagit sur l'ammoniaque en solution alcoolique ou même aqueuse, et il fournit l'éthylamine (273). Cet alcali est attaquable à son tour par l'iodure d'éthyle et donne la diéthylamine, qui par l'action de ce corps produit la triéthylamine et l'oxyde de tétréthylammonium. L'éther iodhydrique précipite la solution alcoolique de nitrate d'argent; il décompose à sec les sels d'argent; ce qui donne un moyen précieux de former les autres éthers.

Radicaux organométalliques composés. — L'iodure d'éthyle attaque les métaux, et fournit une classe de corps appelés les *radicaux organométalliques*. On ne trouve aucun de ces corps dans la nature. Ils dérivent des éthers iodhydriques par la substitution d'un métal à l'iode. Cette substitution n'a pas toujours lieu à équivalents égaux :

$$2\,Zn + C^4H^5I = C^4H^5Zn + ZnI,$$
$$5\,Sn + 3\,(C^4H^5I) = (C^4H^5)^3Sn^2 + 3\,SnI.$$

Ces corps peuvent être considérés comme les éthers des composés hydrogénés. Considérons, par exemple, la tri-éthylphosphine : elle dérive de l'action du phosphure d'hydrogène PhH^3 sur l'alcool avec élimination d'eau, comme un éther :

$$Ph(C^4H^5)^3 = PhH^3 + 3(C^4H^6O^2) - 3\,H^2O^2.$$

On obtient ces radicaux métalliques par diverses méthodes
1° Par l'action du métal sur l'iodure; ex. le zinc-éthyle,

$$C^4H^5I + 2\,Zn = C^4H^5Zn + ZnI.$$

Dans certains cas, avec l'étain par exemple, la réaction n'est pas aussi nette, et il se forme, outre l'iodure de stannéthyle, des iodures de stannéthyles différemment condensés.

2° On traite le métal par un autre radical; ainsi on prépare sodium-éthyle par l'action du sodium sur le zinc-éthyle,

$$C^4H^5Zn + Na = Zn + C^4H^5Na.$$

3° On décompose un radical composé par un chlorure métallique,

$$3(C^4H^5Zn) + PhCl^3 = 3\,ZnCl + (C^4H^5)^3Ph.$$

4° On obtient le stannéthyle en plongeant une lame de zinc dans un sel soluble de ce radical; le radical se précipite sous forme d'un liquide huileux.

Le premier radical connu a été le cacodyle As $(C^2H^3)^2$; il a été obtenu par M. Bunsen en distillant l'acide arsénieux avec de l'acétate de potasse.

Les radicaux se combinent aux métalloïdes avec plus ou moins d'énergie : le zinc-éthyle, le cacodyle prennent feu dans l'air, ils décomposent l'eau. Les produits d'oxydation varient avec la nature du corps qui entre dans ces composés : le zinc-éthyle fournit le corps

$$C^4H^5ZnO^2,$$

qui, au contact de l'eau, produit de l'alcool et de l'oxyde de zinc,

$$C^4H^5ZnO^2 + HO = C^4H^6O^2 + ZnO.$$

Les métaux moins oxydables, tels que l'étain, le plomb, le mercure, donnent des oxydes qui jouent le rôle de bases, et qui, en un mot, se comportent comme les oxydes des métaux qu'ils renferment. Enfin, les radicaux formés par les métalloïdes, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, donnent avec l'oxygène des composés qui ont généralement les caractères des acides.

Pour préparer le zinc-éthyle, on introduit dans un ballon communiquant avec un réfrigérant incliné en sens inverse de la manière ordinaire, c'est-à-dire de façon que les vapeurs retombent dans la cornue, 100^{gr} d'iodure d'éthyle, 75^{gr} de zinc et 6 à 7^{gr} d'alliage de zinc et de sodium (4 p. Zn et 1 p. Na), et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le zinc soit dissous.

Puis on incline le réfrigérant comme d'habitude, et on distille à feu nu en recueillant le liquide dans un ballon plein d'acide carbonique sec. Enfin on le redistille une dernière fois dans ce

gaz en recueillant ce qui passe de 116° à 120°. — Tous les vases et toutes les matières doivent être *absolument secs*, et on doit toujours le recueillir ou le manier à l'abri de l'air.

C'est un liquide incolore, dont la densité est 1,182, bouillant à 118°, inflammable à l'air.

La formule C^4H^5Zn doit être doublée, car elle représente 2 volumes de vapeur. Ce corps fournit avec le sodium du sodium-éthyle, avec les chlorures de phosphore et d'arsenic, la triéthylphosphine Ph $(C^4H^5)^3$ et la triéthylarsine As $(C^4H^5)^3$.

ÉTHERS CYANHYDRIQUES.

C^6H^5Az.

249. On en connaît deux isomères très intéressants qui ne sont pas, à proprement parler, le véritable éther parce que ni l'un ni l'autre ne donnent avec les alcalis de l'alcool et de l'acide cyanhydrique.

a. Nitriles. On obtient un premier corps ayant la formule de l'éther cyanhydrique, et appartenant à une classe de composés, appelés nitriles, dont l'acide cyanhydrique est le premier terme, en distillant du cyanure de potassium avec de l'éthyl-sulfate alcalin.

Il est incolore, d'odeur suave, bouillant à 97°. Son caractère saillant, qui est celui des nitriles, est de fixer les éléments d'une molécule d'eau sous l'influence des alcalis et même des acides en donnant de l'ammoniaque et l'acide correspondant à l'alcool homologue supérieur :

$$C^6H^5Az + 2(H^2O^2) = AzH^3 + \underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{acide propionique}}.$$

b. Carbylamines. — On obtient l'autre isomère, qui fait partie d'une classe de corps appelés *carbylamines* par M. Gautier, en attaquant le cyanure d'argent par l'iodure d'éthyle en vase clos vers 120°.

Il répand comme ses homologues une odeur très désagréable. Il est caractérisé par ce fait que, sous l'influence des alcalis et des acides, il donne, comme les autres carbylamines, de l'acide formique et une ammoniaque composée :

$$C^6H^5Az + 2(H^2O^2) = C^2H^2O^4 + Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right.$$

éthylamine.

En résumé :

le premier, $C^6H^5Az = \underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{acide propionique.}} + AzH^3 - 2(H^2O^2)$,

le second, $C^6H^5Az = C^2H^2O^4 + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{éthylamine.}} - 2(H^2O^2)$.

La formule des nitriles est :

$$C^{2n}H^{2n-1}Az,$$

et celle des carbylamines est :

$$C^2(C^{2n-}\ H^{2n-1})Az.$$

ÉTHER ORDINAIRE.

SYNONYMES : éther sulfurique, éther hydrique.

$C^8H^{10}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} O^2$ ou $C^4H^4(C^4H^6O^2) = 74 = 4$ vol.

Densité de vapeur rapportée à l'air, 2,56.

Double densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 74.

Formule moléculaire, $\text{Є}^4H^{10}\Theta$.

Se solidifie à — 34°, bout à 35°,5. Densité à 0° = 0,736.

250. Pour préparer ce corps on fait agir l'acide sulfurique sur l'alcool dans une cornue chauffée au bain de sable. L'éther distille, sa vapeur se condense dans un tube de verre, entouré d'un manchon en métal dans lequel circule un courant d'eau froide; l'éther condensé est recueilli dans un matras entouré d'eau froide, muni d'un long tube qui emmène les vapeurs non condensées dans une cheminée. Le bouchon qui ferme la tubulure de la cornue est percé de deux ouvertures; dans l'une est fixé un thermomètre, dans l'autre passe un tube qui amène de l'alcool d'un vase supérieur. Tous les bouchons doivent fermer hermétiquement.

L'appareil étant ainsi disposé, versez dans la cornue 700 gr. d'alcool à 85° ou 90°, et ajoutez-y, petit à petit, 100 gr. d'acide

sulfurique à 1,84, puis chauffez. Lorsque le thermomètre atteint 130°, faites couler l'alcool du vase supérieur avec une lenteur telle que la température se maintienne entre 130° et 140°. Le poids d'alcool susceptible d'être éthérifié est de 13 à 15 fois le poids du mélange placé dans la cornue.

On distille jusqu'à ce que ce poids d'alcool ait été introduit dans l'appareil et que le volume restant occupe environ le volume du mélange primitif.

Le liquide distillé est mélangé avec 12 pour 100 de son poids d'une solution de soude pesant 1,32, et agité de temps à autre, pendant quarante-huit heures, dans un flacon fermé.

On décante l'éther avec un siphon en verre, on le redistille avec soin dans un alambic sec, et on recueille les quatre cinquièmes du liquide. Le reste peut servir à une opération suivante.

On emploie souvent cet éther dans les pharmacies. Il renferme encore 3 à 4 pour 100 d'alcool. Il conviendrait de le laver avec de l'eau, de le décanter et de le mettre en macération pendant deux jours avec des poids égaux de chaux vive et de chlorure de calcium fondu.

On avait admis que l'acide sulfurique agissait dans la préparation de l'éther en déshydratant l'alcool, parce que cet acide est très avide d'eau, et que la formule C^4H^5O, admise autrefois pour l'éther, dérive de celle de l'alcool, $C^4H^6O^2$, par l'élimination d'un équivalent d'eau. Cette explication est inadmissible, parce qu'un poids donné d'acide sulfurique éthérifie une quantité très considérable d'alcool, et que l'eau séparée ne s'unit pas à l'acide sulfurique, mais distille avec l'éther formé.

Lorsque l'on compare la condensation de l'alcool et de l'éther, on voit qu'un litre de vapeur d'éther renferme deux fois plus de carbone qu'un litre de vapeur d'alcool; ce qui revient à dire que le volume de vapeur d'éther représenté par C^4H^5O est la moitié du volume de vapeur d'alcool exprimé par $C^4H^6O^2$. L'équivalent de l'éther, représenté par C^4H^5O, pèse 37, tandis que l'équivalent de l'alcool, $C^4H^6O^2$, pèse 46; or 37 gr. d'éther occupent le même volume que 1 gramme d'hydrogène, c'est-à-dire occupent 2 volumes, tandis que 46 gr. d'alcool occupent le même volume que 2 grammes d'hydrogène, c'est-à-dire 4 volumes. En conséquence, il convient, pour comparer ces corps, de doubler l'équivalent de l'éther ainsi que sa formule, qui devient $C^8H^{10}O^2$ et qui représente alors 4 volumes de vapeur, comme celle de l'alcool, des hydrocarbures et des autres composés étudiés précédemment (238 *bis*.)

La formation de l'éther avec l'alcool est comparable à celle des éthers, et ce corps est produit par l'union de deux molécules d'alcool avec élimination de deux équivalents d'eau. L'acide sulfurique produit d'abord de l'acide éthylsulfurique, qui est décomposé par le deuxième équivalent d'alcool (*M. Williamson*) :

$$\begin{cases} C^4H^6O^2 + 2\,SO^3HO = H^2O^2 + C^4H^5OHO,2\,SO^3, \\ C^4H^5OHO,2\,SO^3 + C^4H^6O^2 = 2(C^4H^5O) + 2\,SO^3HO. \end{cases}$$

ou bien :

$$\begin{cases} C^4H^4(H^2O^2) + S^2O^6H^2O^2 = C^4H^4(S^2O^6H^2O^2) + H^2O^2, \\ C^4H^4(S^2O^6H^2O^2) + C^4H^4(H^2O^2) = C^8H^{10}O^2 + S^2O^6H^2O^2. \end{cases}$$

Cette manière de voir, qui explique comment une petite quantité d'acide sulfurique éthérifie beaucoup d'alcool, puisque l'acide sulfurique se régénère, est confirmée par l'expérience suivante. Si l'on fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'alcool sodé, c'est-à-dire deux radicaux d'alcool unis à des corps doués d'un certain antagonisme, on obtient de l'éther,

$$C^4H^5I + C^4H^5KO^2 = C^8H^{10}O^2 + KI.$$

Telle est bien la formule de l'éther; car si l'on remplace l'iodure d'éthyle par l'iodure d'un autre radical, l'iodure de méthyle par exemple, il se forme le corps $C^6H^8O^2$:

$$C^2H^3I + C^4H^5KO^2 = C^6H^8O^2 + KI.$$

Or, si dans ce cas, et dans tous ceux où l'on fait intervenir deux radicaux alcooliques différents, il ne se forme qu'un corps unique formé par la soudure de ces deux radicaux d'alcool, il est évident que la même soudure doit avoir lieu lorsque les deux radicaux alcooliques sont identiques.

M. Wurtz a obtenu l'éther par une méthode qu'il a généralisée, et qui consiste à traiter l'iodure d'éthyle par l'oxyde d'argent à 100° :

$$2\,C^4H^5I + 2\,AgO = C^8H^{10}O^2 + 2\,AgI.$$

L'éther est un liquide mobile, incolore, doué d'une saveur brûlante et d'une odeur agréable et forte. Il est neutre. Quand on l'agite avec l'eau il flotte à sa surface, mais l'eau en dissout environ le neuvième de son poids. Il se dissout en toutes proportions dans l'esprit de bois et dans l'alcool. L'éther est souvent mélangé à ce dernier.

C'est, avec l'alcool, le dissolvant le plus généralement em-

ployé des matières organiques. Il dissout les résines, les huiles, c'est-à-dire les corps très riches en carbone et en hydrogène. Nous avons vu que le brome, l'iode, le chlorure d'or et le sublimé corrosif sont solubles dans ce liquide. Il dissout un peu de phosphore et de soufre.

La chaleur rouge le décompose et fournit de l'oxyde de carbone, de l'eau, du gaz des marais et de l'acétylène.

Il est facilement inflammable, et il brûle avec une lumière éclairante.

Son extrême volatilité, la densité considérable de sa vapeur, son insolubilité dans l'eau, et sa facile inflammation le rendent d'un emploi dangereux ét ont amené souvent des explosions; il est indispensable de tenir hermétiquement clos les touries et les flacons d'éther. En cas d'inflammation, le mieux est de fermer, si on le peut, le vase qui contient ce liquide.

Il peut éprouver une combustion lente comme l'alcool, et il en résulte les mêmes composés.

Le chlore agit violemment sur lui; en modérant l'action on peut remplacer la totalité ou une partie de l'hydrogène, équivalent à équivalent, par du chlore.

L'acide sulfurique hydraté le change en acide éthylsulfurique et l'acide anhydre en éther sulfurique $C^8H^{10}O^2,S^2O^6$.

Emplois en médecine. — On en fait usage en pharmacie pour préparer des teintures éthérées : on emploie le sirop d'éther, la liqueur d'Hoffmann, composée de parties égales d'éther et d'alcool.

L'éther est usité comme antispasmodique; on en donne quelques gouttes sur du sucre. Dans les céphalalgies on l'applique sur le front afin de déterminer un abaissement de température causé par son évaporation rapide. L'air chargé de vapeur d'éther agit comme anesthésique.

ÉTHER SULFHYDRIQUE.

$$C^8H^{10}S^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} S^2 = 4 \text{ vol.}$$

$$C^4H^4(C^4H^6S^2).$$

MERCAPTAN.

$$C^4H^6S^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} S^2 = 4 \text{ vol.}$$

$$C^4H^4(H^2S^2).$$

250 *bis*. Ces deux corps sont relativement au soufre ce que l'éther et l'alcool sont par rapport à l'oxygène.

Pour préparer le premier on dirige un courant d'éther chlorhydrique dans une solution alcoolique de monosulfure de potassium. Le second se prépare par l'action du même éther sur le sulfhydrate de sulfure de potassium. Il se sépare dans l'un et l'autre cas du chlorure de potassium :

$$2\,KS + 2\,(C^4H^5Cl) = C^8H^{10}S^2 + 2\,KCl,$$
$$KSHS + C^4H^5Cl = C^4H^6S^2 + KCl.$$

On sépare ensuite ces corps par la distillation. Ces sulfures, comme tous les dérivés sulfurés des alcools, ont une odeur infecte. Le premier bout à 91°, le second à 36°.

ACIDE ÉTHYLSULFURIQUE. ÉTHERS SULFURIQUES.

$$C^4H^5O\,HO\,S^2O^6 = \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ C^4H^5H \end{matrix}\right\} O^4, \text{ ou } C^4H^4(S^2O^6H^2O^2).$$

SYNONYME : acide sulfovinique.

251. L'alcool se comporte avec l'acide sulfurique et les autres acides bibasiques comme le font les alcalis. Il se produit deux éthers : l'un est l'éther sulfurique $(C^4H^5O)^2, S^2O^6$, correspondant au sulfate neutre de potasse $(KO)^2, S^2O^6$. L'autre est l'acide éthylsulfurique $C^4H^5O\,HO, S^2O^6$, correspondant au bisulfate de potasse $KO\,HO, S^2O^6$. Ils dérivent de l'alcool et de l'acide sulfurique comme les autres éthers,

$$2(C^4H^6O^2) + S^2O^6H^2O^2 - 2(H^2O^2) = (C^4H^5O)^2S^2O^6,$$
$$(C^4H^6O^2) + S^2O^6H^2O^2 - (H^2O^2) = C^4H^5O\,HO\,S^2O^6.$$

Le premier n'a pas d'intérêt, le second en présente beaucoup.

Pour préparer ce dernier, on mêle lentement des volumes égaux d'alcool et d'acide sulfurique concentré. On porte le mélange vers 90° à 100°, et, après le refroidissement, on l'étend de 30 fois son poids d'eau environ, et on le sature par un excès de carbonate de chaux ou mieux de carbonate de baryte, qui forme du sulfate de baryte insoluble, et de l'éthyl-sulfate de baryte soluble. On filtre et on évapore la liqueur à consistance sirupeuse, et on obtient de belles lamelles incolores dont la formule est :

$$BaOC^4H^5O\,S^2O^6.$$

Ce sel dissous, décomposé goutte à goutte par une quantité convenable d'acide sulfurique, fournit un liquide qui évaporé donne un corps sirupeux qui est l'acide sulfovinique.

Ce composé et ses sels dissous fournissent l'alcool par simple distillation à la température d'ébullition du liquide. L'acide éthysulfurique se produit directement par l'action de l'éthylène sur l'acide sulfurique.

ÉTHERS CYANIQUES.

Il existe deux éthers cyaniques isomères qui sont les types de deux classes d'éthers cyaniques. L'un de ces éthers est le véritable parce qu'il se dédouble par les alcalis en alcool et en acide cyanique. L'autre se décompose en acide carbonique et en ammoniaque composée (273).

ÉTHER ACÉTIQUE.

$$C^8H^8O^4 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2, \text{ ou } C^4H^4(C^4H^4O^4) = 88 = 4 \text{ vol.}$$

Densité de vapeur rapportée à l'air, 3,067.
Double densité rapportée à l'hydrogène, 88.
Formule moléculaire, $C^4H^8O^2$ (36).
Densité, 0,91. Bout à 74°.

252. Pour le préparer on distille 8 p. d'alcool très concentré, avec 7 p. d'acide sulfurique, et 10 p. d'acétate de soude anhydre, qu'on peut remplacer par 20 parties d'acétate de plomb desséché. Le produit distillé est agité avec du chlorure de calcium dissous contenant du lait de chaux, décanté, séché sur du chlorure de calcium et enfin distillé.

Sept parties d'eau dissolvent une partie de ce corps; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. C'est un dissolvant des corps très carburés employé dans quelques cas, et notamment dans la recherche de la morphine.

Il est détruit assez facilement par le contact de l'eau. La potasse opère aussitôt cette décomposition.

L'action prolongée de l'ammoniaque le transforme en acétamide et en alcool.

ÉTHERS OXALIQUES.

253. L'acide oxalique, étant un acide bibasique, fournit en

agissant sur l'alcool deux combinaisons, l'une acide, saturant les bases, $C^4H^5OHOC^4O^6$, l'autre neutre 2 C^4H^5O C^4O^6.

Cette dernière présente seule de l'intérêt.

$C^{12}H^{10}O^8$ = 146. Cet équivalent représente 4 vol.
Double densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, 146. $C^6H^{10}O^4$.
Densité à l'état liquide, 1,101 ; bout à 184°.

Dans les autres notations ce corps a pour formule :

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^2\\ C^4O^4\end{matrix}\right\} O^4, \text{ (}C^4O^4\text{ radical diatomique remplace }H^2\text{)},$$

et $(C^4H^4)^2$ $C^4H^2O^8$.

Pour la préparer on place dans une cornue 4 p. d'alcool à 90° et 4 p. de sel d'o eille; on verse sur ce mélange 5 à 6 p. d'acide sulfurique, et on distille rapidement. On lave plusieurs fois le produit distillé, on le dessèche, puis on le distille en ayant soin de ne recueillir que le liquide qui passe vers 184°.

Cet éther est aromatique, huileux, décomposable peu à peu par l'eau. Le potassium le change en éther carbonique.

Lorsqu'on agite l'éther oxalique avec l'ammoniaque, il se produit de l'alcool et de l'oxamide (274) $C^4H^4Az^2O^4$:

$$(C^4H^5)^2C^4O^8 + 2\,AzH^3 = 2\,C^4H^6O^2 + C^4H^4Az^2O^4.$$

ÉTHERS DIVERS.

254. Les éthers formique, butyrique, valérianique, et les autres éthers de la série grasse se préparent comme l'éther acétique, et ils en ont les propriétés générales. L'odeur de ces éthers est suave: l'éther butyrique est doué de l'odeur d'ananas, l'éther valérianique de l'odeur de poires; l'éther œnanthique constitue le bouquet des vins, etc.; aussi les emploie-t-on dans la confiserie et pour aromatiser les vins; les premiers prennent en se décomposant une odeur fort désagréable due aux acides butyrique ou valérianique qui prennent naissance.

Lorsqu'on examine la différence des points d'ébullition de ces éthers, on voit que l'adjonction des éléments C^2H^2 amène une élévation voisine de 20° dans le point d'ébullition. M. H. Kopp a constaté que ce fait est général, et qu'il s'applique aux alcools, aux acides d'une même série, et en général aux corps [ho]mologues :

	Point d'ébullition.	Différence.
Éther formique	55°	19°
— acétique	74°	
— propionique	95°	21°
— butyrique	119°	24°
— valérianique	133°	

On peut donc prévoir à peu près le point d'ébullition d'un de ces corps quand on connaît celui d'un de ses homologues.

Il y a un certain rapport entre le point d'ébullition d'un éther et celui de l'acide qu'il renferme :

	Point d'ébullition.	Différence.
Acide formique	105°	50°
Éther formique	55°	
Acide acétique	118°	44°
Éther acétique	74°	
Acide propionique	140°	45°
Éther propionique	95°	
Acide butyrique	163°	44°
Éther butyrique	119°	

La solubilité dans l'eau des éthers formés par des acides homologues est variable; elle décroît avec l'équivalent. Ainsi l'éther formique est assez soluble, l'éther acétique l'est moins, l'éther butyrique l'est fort peu, et l'éther valérianique qui le suit est à peu près insoluble.

AUTRES ALCOOLS.

ALCOOL MÉTHYLIQUE.

$$C^2H^4O^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2, \text{ ou } C^2H^2(H^2O^2) = 4 \text{ vol.}$$

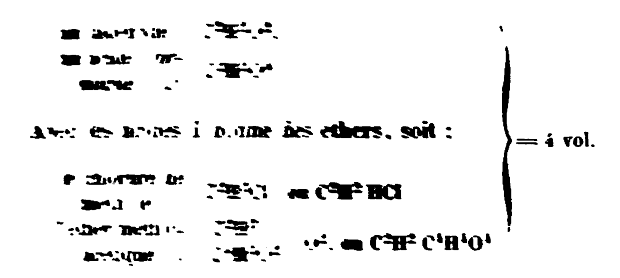
SYNONYME : esprit de bois.

255. Ce corps est contenu dans le liquide qu'on obtient en distillant le bois.

Ce liquide contient de l'eau, de l'acide acétique, du goudron, et des huiles. Pour en retirer l'alcool méthylique, on redistille ce liquide, et on recueille la portion bouillant au-dessous de 90°; on l'étend d'eau, on sépare l'huile qui se précipite, et on agite le liquide avec de l'huile d'olives pendant un temps assez long. On enlève cette huile et on distille à plusieurs reprises le li-

[illegible] la partie qui bout au-dessous de 70°. [illegible] fois sur du chlorure de calcium [illegible] à peu près pur, bouillant [illegible]

[illegible] les propriétés générales de l'alcool [illegible] ces oxydants il fournit,



[illegible] est une substance du plus haut intérêt. M. [illegible] à montrer que la distillation des vinasses de betteraves [illegible] et les ammoniaques méthy[illegible] le chlorhydrate de triméthylamine [illegible], de la triméthylamine, et du [illegible] est recueilli et conservé dans des vases [illegible] à 23°. Sa conservation n'est pas difficile à l'état [illegible] dans les vases en métal ou en verre parce que sa [illegible] de vapeur n'est que de 3 atm. 81 à 20°. Il possède déjà [illegible] la fabrication pour la teinture des produits [illegible] et notamment de la méthylaniline, du vert de méthyle [illegible] du froid. On annonce que, par sa réaction sur le phénol, il donne de l'anisol dont les produits nitrés seraient l'origine de nouvelles matières colorantes.

258. **Chloroforme**, C^2HCl^3 = 4 vol. — Le chlorure de méthyle donne, comme le chlorure d'éthyle, avec le chlore, une série régulière de produits de substitution. Un de ces termes, C^2HCl^3, est très important : c'est le chloroforme, découvert en 1831 par Soubeiran et par M. Liebig.

Pour préparer ce composé, on introduit dans la chaudière d'un alambic 40 litres d'eau, on y ajoute 5 kilogr. de chaux vive délitée au moment, et 10 kilogr. de chlorure de chaux à l'état de bouillie, on chauffe à 40°, on ajoute 1500 gr. d'alcool à 90°, puis on lute l'alambic.

On chauffe alors jusqu'à ce que le liquide distille, et à ce

moment on diminue le feu. Lorsque la distillation a cessé on trouve deux couches dans le récipient. La couche supérieure est formée d'eau et d'alcool, la couche inférieure est du chloroforme presque pur. On lave celle-ci avec de l'eau, on l'agite avec du carbonate de potasse en dissolution étendue, on la met en macération pendant vingt-quatre heures avec du chlorure de calcium fondu, et on distille aux quatre cinquièmes.

L'hydrate de chloral (260) se transforme sous l'influence des alcalis et des carbonates alcalins en chloroforme et en acide formique. Une pareille transformation s'opère dans l'économie animale.

Le chloroforme est un liquide incolore, d'une saveur sucrée d'abord, puis piquante et d'une odeur suave. Sa densité est 1,48; il bout à 60°,5; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther; il est à peine soluble dans l'eau.

Il brûle avec peine, sa flamme est bordée de vert. Il dissout l'iode, le soufre, le phosphore, et les corps organiques très carburés, tels que les corps gras et les résines.

La potasse en solution alcoolique le décompose en chlorure et en formiate sous l'influence de l'ébullition :

$$C^2HCl^3 + 4\,KHO^2 = 3\,KCl + C^2HKO^4 + 2\,H^2O^2.$$

Action sur l'économie. — Le chloroforme est l'anesthésique le plus usité maintenant.

La manière dont il agit est encore controversée. Dans l'origine surtout, on pensait que l'insensibilité produite était le résultat d'un commencement d'asphyxie. Depuis, on a constaté que le cœur des animaux empoisonnés par le chloroforme avait perdu immédiatement la puissance de se contracter, et alors on admet généralement aujourd'hui qu'il détermine une paralysie des muscles et des nerfs du cœur.

ALCOOL AMYLIQUE.

$$C^{10}H^{12}O^2 = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O^2,\ \text{ou}\ C^{10}H^{10}(H^2O^2) = 4\ \text{vol.}$$

SYNONYMIE : huile de pomme de terre.

257. Ce corps se prépare en soumettant à des distillations fractionnées l'huile qui reste lorsqu'on distille l'alcool préparé avec les pommes de terre, les mélasses, etc.; on recueille le produit bouillant à 132°. M. Cahours et M. Balard ont fait sur ce sujet

de remarquables travaux,[1] qui ont établi l'analogie de constitution et de propriétés de ce composé avec l'alcool et l'esprit de bois. C'est un alcool monoatomique homologue de ceux-là, donnant avec les réactifs oxydants :

un aldéhyde.......	$C^{10}H^{10}O^2$,	= 4 vol.
un acide (*valérianique*).........	$C^{10}H^{10}O^4$.	
avec les acides, des éthers, soit :		
l'éther amylchlorhydrique ou chlorure d'amyle.	$C^{10}H^{11}Cl$, ou $C^{10}H^{10}(HCl)$	
l'éther amylacétique ou acétate d'amyle.	$\left.\begin{matrix}(C^{10}H^{11})\\(C^4H^3O^2)\end{matrix}\right\} O^2$, ou $C^{10}H^{10}(C^4H^4O^4)$	

ALCOOL ALLYLIQUE.

Cet alcool $C^6H^6O^2$ est le type des alcools de la deuxième série, qui sont représentés par la formule

$$C^{2n}H^{2n}O^2.$$

Il donne avec les divers corps les mêmes réactions que l'alcool ordinaire. Parmi ses éthers il en est deux sur lesquels nous devons insister,

le sulfure d'allyle.....	C^6H^5S, ou $C^6H^4(HS)$,
et le sulfocyanure d'allyle	$C^6H^5C^2AzS^2$, ou $C^6H^4(C^2AzHS^2)$,

parce que le premier est l'essence d'ail et le second l'essence de moutarde.

Essence d'ail (C^6H^5S.) — On l'obtient en faisant réagir l'acide sulfhydrique sur l'alcool allylique, mais on le prépare beaucoup plus aisément par la méthode suivante. On traite l'alcool allylique par l'iodure de phosphore, ce qui fournit de l'iodure d'allyle C^6H^5I. Cet iodure est ensuite mélangé à une solution alcoolique de sulfure de potassium, et le tout est distillé : le produit qui passe est identique avec l'essence que l'on obtient par la distillation des gousses d'ail avec de l'eau.

Essence de moutarde, $C^6H^5C^2AzS^2$. — On prépare cet éther en faisant réagir l'iodure d'allyle sur le sulfocyanure de potassium.

$$C^6H^5I + KC^2AzS^2 = KI + C^6H^5C^2AzS^2.$$

Le produit qui distille est un liquide irritant, qui bout à 145° comme l'essence préparée avec la moutarde.

On peut encore obtenir cette substance par l'action de l'alcool allylique sur le sulfocyanure de potassium.

Le sulfocyanure d'allyle n'existe pas tout formé dans la moutarde noire (*sinapis nigra*), et l'on doit à M. Bussy la théorie de sa formation.

Cette graine renferme : 1° une matière quaternaire, jouant le rôle de ferment; 2° le sel de potasse d'un acide nommé l'acide *myronique*. Ces deux substances en présence de l'eau réagissent, et donnent le sulfocyanure d'allyle. La moutarde blanche ne contient que la première de ces deux matières; aussi ne fournit-elle pas d'essence de moutarde en présence de l'eau. Mais si l'on fait macérer le tourteau de moutarde blanche avec de l'acide myronique, l'odeur de moutarde se développe aussitôt.

Pour fabriquer l'essence de moutarde avec la moutarde noire on pulvérise la semence, et on l'exprime pour en séparer l'huile grasse. Le tourteau est alors mis en macération dans l'eau froide pendant quelques heures, et le mélange est distillé dans la vapeur d'eau.

L'essence de moutarde se combine directement à l'ammoniaque, et donne une matière cristalline, nommée la *thiosinnamine*, $C^8H^8Az^2S^2$, qui se change au contact de l'oxyde de mercure en un alcaloïde appelé la *sinnamine*, dont la formule est $C^8H^6Az^2$. Elle réagit sur l'oxyde de plomb, pour donner une matière, nommée la *sinapoline*, dont la composition est $C^{14}H^{12}Az^2O^2$.

258. **Camphre de Bornéo ou bornéol**, $C^{20}H^{18}O^2$. — Ce corps exsude du *dryobalanops camphora* (Bornéo). Il est cristallisé, doué d'une odeur mixte de camphre et de poivre. Il fond à 195°, il bout vers 220°. Il est dextrogyre.

Chauffé avec l'acide azotique, il fournit du camphre ordinaire.

Il convient de le considérer comme un alcool, car M. Berthelot a établi qu'il réagit avec élimination d'eau sur l'acide butyrique et l'acide stéarique.

Le bornéol a été trouvé par Gerhardt dans l'essence de valériane qui a subi l'action de l'humidité, par MM. Berthelot et Buignet dans les produits de la distillation du succin avec la potasse.

On a retiré des essences de coriandre et de cajeput, et de l'huile de garance, des isomères de ce corps dont l'action sur

[illegible] dernier est même lévogyre.
[illegible] chauffant à 180° le camphre
[illegible] que.

$$[illegible] = [illegible] + KO.C^{20}H^{15}O^{3}.$$

[illegible] de potasse.

ALDÉHYDES.

Chaque alcool est susceptible de fournir un corps, nommé aldéhyde, doué de composition correspondante et de propriétés générales semblables.

259. Voici les principaux aldéhydes groupés en familles :

$$C^{2n}H^{2n}O^2.$$

Aldéhyde formique	$C^2H^2O^2$.
— éthylique	$C^4H^4O^2$.
— propylique	$C^6H^6O^2$.
— butyrique	$C^8H^8O^2$.
— valérique	$C^{10}H^{10}O^2$.
— œnanthylique	$C^{14}H^{14}O^2$.

$$C^{2n}H^{2n-2}O^2.$$

Aldéhyde allylique (*acroléine*)	$C^6H^4O^2$.
— crotonique	$C^8H^6O^2$.

$$C^{2n}H^{2n-4}O^2.$$

Aldéhyde campholique (*camphre*)	$C^{20}H^{16}O^2$.

$$C^{2n}H^{2n-8}O^2.$$

Aldéhyde benzoïque (*essence d'amandes amères*)	$C^{14}H^6O^2$.
— cuminique (*essence de cumin*)	$C^{20}H^{12}O^2$.

$$C^{2n}H^{2n-10}O^2.$$

Aldéhyde cinnamique (*essence de cannelle*) (271).	$C^{18}H^8O^2$.

Plusieurs, on le voit, sont des substances naturelles.

L'oxydation des matières albuminoïdes fournit les aldéhydes acétiqué, propionique, butyrique, valérique.

L'action de la chaleur sur les graisses donne l'aldéhyde allylique; l'huile de ricin donne l'aldéhyde œnanthylique.

Les aldéhydes sont des produits de déshydrogénation des alcools,

$$C^4H^6O^2 - H^2 = C^4H^4O^2,$$

Les aldéhydes s'obtiennent par l'action des oxydants sur les alcools, mais ce ne sont que les premiers produits de l'oxydation des alcools. Ils sont susceptibles à leur tour de fixer deux équivalents d'oxygène et de fournir des acides, de sorte que les aldéhydes sont des intermédiaires entre les alcools et les acides.

On les obtient aussi d'une façon inverse avec les acides en distillant un mélange d'un sel alcalin de ces acides et d'un formiate alcalin : on obtient l'aldéhyde correspondant au premier acide et un carbonate :

$$\underbrace{C^4H^3NaO^4}_{\text{acétate de chaux.}} + C^2HNaO^4 = C^4H^4O^2 + C^2Na^2O^6.$$

On peut les désoxyder et reformer l'alcool générateur. L'hydrogène naissant dégagé par l'amalgame de sodium produit cette action.

Ce sont des corps facilement oxydables et par conséquent réducteurs. Ils se polymérisent facilement.

En général, ils s'unissent au bisulfite de soude, et ils donnent des cristaux qui, traités par les alcalis et les acides, régénèrent l'aldéhyde. L'ammoniaque se combine aux aldéhydes de la 1re famille. Elle réduit les aldéhydes de la 4e famille en donnant des corps azotés particuliers.

Sous l'influence du perchlorure de phosphore, du chlore se substitue par équivalents égaux à l'oxygène.

Les aldéhydes de la 1re famille réagissent sur les hydrocarbures aromatiques pour donner d'autres hydrocarbures.

$$C^2H^2O^2 + 2\,C^{12}H^6 = \underbrace{C^2H^2(C^{12}H^5)^2}_{\text{diphénylméthane.}} + H^2O^2.$$

Dans la notation typique on considère les aldéhydes comme dérivés de H^2O^2 par la substitution d'un radical acide à un des équivalents d'hydrogène (260).

L'aldéhyde formique se prépare en faisant passer sur du platine incandescent un mélange d'air et de vapeur d'alcool méthylique.

ALDÉHYDE ORDINAIRE.

$C^4H^4O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} = 44$. Cet équivalent représente 4 vol.

Densité de vapeur rapportée à l'air, 1,53.

Double densité rapportée à l'hydrogène, 44.

Formule moléculaire, $\text{C}\!\!\!-^2H^4\text{O}\!\!\!-$.

Densité, 0,79. Bout à 21°.

260. Ce corps se prépare par l'oxydation ménagée de l'alcool.

On traite l'alcool par un mélange de bioxyde de manganèse ou de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, et on distille en ayant soin de refroidir fortement le récipient. Il se forme, outre l'aldéhyde, de l'acétal, de l'éther acétique, de l'acide acétique et de l'eau. On redistille le produit en ayant soin de ne recueillir que la partie qui passe au-dessous de 60°; on mêle ce liquide à de l'éther, et on dirige dans ce mélange refroidi un courant de gaz ammoniac sec. Il se sépare des cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque, $C^4H^3(AzH^4)O^2$, qu'on décompose par de l'acide sulfurique étendu, et on distille.

L'aldéhyde est un liquide incolore, très mobile. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, doué d'une odeur forte, un peu suffocante.

La propriété saillante de l'aldéhyde est son avidité pour l'oxygène. Si l'on en verse quelques gouttes dans de l'eau, ce liquide devient acide : aussi est-ce un agent précieux de réduction. Lorsqu'on verse de l'aldéhyde ou de l'aldéhydate d'ammoniaque dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent, il se sépare de l'argent métallique par une légère élévation de température. Cet argent adhère aux parois du tube et le revêt d'une couche miroitante, ce qui a fait employer dans l'origine l'aldéhyde pour argenter les ballons de verre.

L'aldéhyde est attaqué par le chlore et par le brome, et fournit par substitution divers produits et notamment

le chloral $C^4HCl^3O^2$,
et le bromal $C^4HBr^3O^2$.

Ces corps se comportent avec l'ammoniaque et le bisulfite comme l'aldéhyde.

L'hydrate de chloral se prépare depuis quelques années en grande quantité pour les besoins de la médecine. A cet effet on sature de l'alcool absolu, à froid d'abord, puis à chaud, avec du chlore sec employé en très grand excès. Le liquide obtenu est mélangé alors avec son volume d'acide sulfurique concentré. On décante le liquide supérieur, et on le distille dans une cornue en grès avec le quart de son poids d'acide sulfurique. Le chloral anhydre obtenu est redistillé deux fois avec de la craie et 7 à 8 pour 100 d'eau. On obtient alors l'hydrate, $C^4HCl^3O^2 + 2\,HO$ en beaux cristaux solubles dans l'eau.

On savait depuis longtemps que ce corps se décompose, en

présence des alcalis caustiques ou des carbonates, en chloroforme et en acide formique :

$$C^4Cl^3O^2H + KHO^2 = C^2HCl^3 + C^2HKO^4.$$

Il était naturel de se demander si une pareille transformation n'aurait pas lieu dans l'économie, sous l'influence des liquides alcalins qui s'y trouvent, et notamment du sang, et si par ce moyen on ne pouvait pas faire naître le chloroforme dans les organes eux-mêmes. M. O. Liebreich le premier administra du chloral et obtint les effets anesthésiques du chloroforme. Ses essais, répétés en divers pays, donnèrent entre les mains de certains expérimentateurs des résultats différents, et même on annonça que l'emploi de ce corps pouvait être dangereux. Il n'en est rien, et la cause de ces divergences réside dans l'impureté du produit. M. Personne, ayant fait prendre à un chien 8 gr. de ce corps, a extrait par la veine jugulaire une partie notable du sang de cet animal, et il a fait passer dans ce liquide maintenu à 40° un courant d'air qui était ensuite dirigé dans un tube chauffé au rouge. Les produits recueillis dans une solution de nitrate d'argent fournissent un précipité de chlorure d'argent dû au chlore du chloroforme détruit par la chaleur.

L'hydrate de chloral dissous dans l'eau, placé dans les mêmes conditions, ne fournit pas de chlorure d'argent.

L'amalgame de sodium le ramène à l'état d'alcool. M. Wurtz, en faisant réagir de l'acide chlorhydrique sur de l'aldéhyde en présence de l'eau à basse température, a obtenu un corps visqueux, $C^8H^8O^4$, qu'il a nommé l'aldol parce qu'il offre à la fois les caractères d'un aldéhyde et d'un alcool.

Avec l'hydrogène sulfuré l'aldéhyde donne l'hydrure de sulfacétyle, $C^4H^4S^2$, et avec l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque une base, appelée la thialdine, $C^{12}H^{13}AzS^4$.

ALDÉHYDE BENZOÏQUE.

Synonymes : Essence d'amandes amères, hydrure de benzoyle.

$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\ H\end{matrix}\right\} = 106.$ Cet équivalent représente 4 vol.

Densité de vapeur rapportée à l'air, 3,71.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, **106. $\mathbf{C^7H^6O}$.**
Densité, 1,06; bout à 180°.

261 L'aldéhyde benzoïque peut s'obtenir, comme l'aldéhyde ordinaire, par l'oxydation de l'alcool correspondant $C^{14}H^8O^2$. C'est ainsi que M. Cannizaro l'a obtenu il y a quelques années en traitant l'alcool benzoïque par l'acide nitrique,

$$C^{14}H^{8}O^{2} + O^{2} = C^{14}H^{6}O^{2} + H^{2}O^{2}.$$

Cette substance n'est pas toute formée dans les amandes, car si l'on traite des amandes sèches par l'éther anhydre, on n'en extrait qu'une huile grasse; le concours de l'humidité est nécessaire. MM. Liebig et Vöhler, à qui l'on doit d'importantes recherches sur ces corps, attribuent la formation de l'essence à l'action sur l'eau d'une substance nommée l'*amygdaline*,

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{amygdaline.}} + 2(H^{2}O^{2}) = \underbrace{C^{2}AzH}_{\text{acide cyanhydrique.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{essence.}}$$

La réaction n'a lieu que par le concours d'une substance azotée, que l'on rencontre dans les amandes douces et dans les amandes amères: on l'a nommée *synaptase* ou *émulsine*; cette matière paraît agir sans se décomposer. Si l'on prépare de l'amygdaline et qu'on la mêle à des amandes douces, celles-ci deviennent propres à fournir de l'essence d'amandes amères en présence de l'eau.

L'amygdaline est une substance cristallisée; on la désigne sous le nom de *glucoside* (332), parce que le glucose est un des produits dans lesquels elle se dédouble.

Pour fabriquer l'essence, on broie, on monde, et on exprime les amandes afin d'en extraire l'huile grasse. Le tourteau résultant est mis en macération dans l'eau, puis distillé dans un courant de vapeur d'eau après vingt-quatre heures de contact. L'essence distillée est séparée de l'eau, que l'on reverse dans l'alambic; elle redistille, entraînant une nouvelle quantité d'essence.

L'essence ainsi produite renferme de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide benzoïque, de l'acide cyanhydrique. On enlève ces deux derniers produits en l'agitant avec de la chaux, puis avec du perchlorure de fer, et enfin en la distillant sur de la chaux ou mieux sur de l'oxyde de mercure, qui possède une grande affinité pour l'acide cyanhydrique.

Nous avons donné (241) un mode artificiel d'obtention de cette essence.

Cette essence est incolore, douée d'une odeur aromatique, mais elle répand d'ordinaire l'odeur de l'acide prussique, parce qu'elle en contient généralement. Cette essence est soluble dans l'alcool et l'éther; l'eau en dissout le trentième de son poids.

La chaleur rouge détruit ce composé en oxyde de carbone et en benzine :

$$C^{14}H^{6}O^{2} = C^{2}O^{2} + C^{12}H^{6}.$$

L'air humide la transforme en acide benzoïque :

$$C^{14}H^6O^2 + O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{acide benzoïque}}.$$

Elle s'échauffe au contact du gaz chlore ou du brome et fournit des corps décomposables par l'eau, qui sont le chlorure ou le bromure de benzoyle,

$$C^{14}H^5O^2Cl \dots\; C^{14}H^5O^2Br.$$

L'eau change ces corps en acides benzoïque et chlorhydrique ou bromhydrique.

Avec l'ammoniaque ils forment de la benzamide,

$$C^{14}H^5O^2Cl + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = Az\left\{\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\\H\end{matrix}\right. + HCl.$$

L'aldéhyde benzoïque est attaqué par la solution alcoolique de potasse, et se dédouble en acide benzoïque et en alcool benzylique, découvert par M. Cannizaro :

$$2(C^{14}H^6O^2) + KHO^2 = \underbrace{C^{14}H^5KO^4}_{\text{benzoate de potasse.}} + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{alcool benzylique.}}.$$

La potasse fondue ne fournit que du benzoate et de l'hydrogène,

$$C^{14}H^6O^2 + KHO^2 = C^{14}H^5KO^4 + H^2.$$

Action sur l'économie. — L'aldéhyde benzoïque pur exerce sur l'économie une action irritante légère à la façon des autres essences. L'essence ordinaire est toxique, propriété qu'elle doit à l'acide cyanhydrique.

L'eau distillée de laurier cerise et celle d'amandes amères sont des antispasmodiques usités. Ce sont des médicaments d'un emploi difficile et même dangereux, car la proportion d'acide prussique y est variable; aussi doit-on les proscrire et les remplacer par l'acide cyanhydrique médical (114), ou, suivant les indications de MM. Liebig et Vöhler, par des solutions faites avec un poids connu d'amygdaline, traité par une émulsion d'amandes douces : ce qui fournit une quantité constante d'acide prussique.

CAMPHRE.

$C^{20}H^{16}O^{2} = 152$.

262. Le capmhre existe dans les divers organes du *laurus camphora,* arbre de Chine, du Japon et de l'Océanie.

On divise le bois et on le chauffe avec de l'eau dans des vases métalliques recouverts d'un chapiteau rempli de paille. Le camphre se condense en cristaux grisâtres sur les pailles, et on l'envoie en cet état en Europe, où on le sublime dans des matras en verre dont le fond est chauffé dans du sable.

Le camphre est un corps cristallisé, doué d'une saveur brûlante et d'une odeur aromatique. Sa densité est 0, 99 à 10°. Il est élastique et fort difficile à piler; on le pulvérise aisément en y ajoutant quelques gouttes d'alcool. L'eau n'en dissout qu'un millième environ; jeté dans l'eau, il tournoie à sa surface. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, les essences et les huiles; ses dissolutions sont dextrogyres. Il fond à 175° et il bout à 204°. Il se sublime à la température ordinaire dans les vases où on le tient enfermé.

Il brûle avec une flamme fuligineuse. Il s'oxyde par ébullition avec l'acide azotique, et il donne de l'acide camphorique, $C^{20} H^{16} O^{8}$, qui est bibasique.

Cet acide est dextrogyre. On a retiré de la matricaire un camphre lévogyre qui donne un acide camphorique lévogyre. Ces acides mélangés à poids égaux donnent un acide inactif par neutralisation mutuelle.

La distillation du camphorate de chaux donne la phorône, $C^{18}H^{14}O^{2}$.

Il dissout le gaz chlorhydrique en donnant un corps huileux, qui, traité par l'eau, se décompose en régénérant le camphre.

Chauffé avec du chlorure de zinc, ou de l'acide phosphorique anhydre, il fournit du cymène $C^{20} H^{14}$.

La vapeur de camphre passant à 400° sur de la chaux sodée fixe $H^{2} O^{2}$ et donne l'acide campholique, $C^{20}H^{18}O^{4}$.

Il convient de l'envisager comme l'aldéhyde du camphre de Bornéo, car M. Berthelot, en le chauffant vers 180° avec une solution alcoolique de potasse, l'a transformé en camphre de Bornéo et en acide camphique :

$$2(C^{20}H^{16}O^{2}) + KHO^{2} = \underbrace{C^{20}H^{18}O^{2}}_{\text{bornéol.}} + C^{20}H^{15}KO^{4}.$$

Usages. — Le camphre est employé comme calmant; à dose

trop forte il peut même agir comme stupéfiant. Il est employé sous les formes les plus nombreuses, en poudre, en dissolution ou en suspension dans la plupart des véhicules usités.

Il est fréquemment usité contre les migraines, dans les rhumatismes, dans les cas de contusions, de foulures. On l'emploie à l'état de poudre, de solutions dans l'alcool, l'éther, les huiles, le vinaigre, l'eau.

L'eau sédative est un mélange de 900 p. eau distillée, 100 p. d'ammoniaque du commerce, 20 p. sel marin, 2 p. camphre.

Autres camphres. — L'essence de matricaire, celle de la plupart des labiées déposent des matières qui ont la composition du camphre ordinaire. Le camphre de la matricaire est lévogyre, celui de la lavande est inactif. Les camphres dextrogyre et lévogyre s'unissent et donnent des camphres inactifs.

ACÉTONES.

262 *bis*. Ces corps ont les fonctions des aldéhydes.

Ils se forment dans la distillation sèche des sels de baryte ou de chaux des acides monobasiques :

$$\underbrace{(C^4H^3CaO^4)^2}_{\text{acétate de chaux.}} = 2(CaO)C^2O^4 + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{acétone ordinaire.}}$$

Les acétones se transforment en iso-alcools (244) sous l'influence de l'hydrogène produit avec l'amalgame de sodium.

ACIDES ORGANIQUES.

ACIDES A 4 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

263. *Série des acides gras.*

$C^{2n}H^{2n}O^4$.

Acide	formique.....	$C^2H^2O^4$.
»	acétique.....	$C^4H^4O^4$.
»	propionique..	$C^6H^6O^4$.
»	butyrique....	$C^8H^8O^4$.
»	valérique....	$C^{10}H^{10}O^4$.
»	caproïque....	$C^{12}H^{12}O^4$.
»	œnanthylique.	$C^{14}H^{14}O^4$.
»	caprylique...	$C^{16}H^{16}O^4$.
»	pélargonique.	$C^{18}H^{18}O^4$.
»	caprique.....	$C^{20}H^{20}O^4$.
»	laurique.....	$C^{24}H^{24}O^4$.
»	coccinique...	$C^{26}H^{26}O^4$.
»	myritisque...	$C^{28}H^{28}O^4$.
»	palmitique...	$C^{32}H^{32}O^4$.
»	stéarique.....	$C^{36}H^{36}O^4$.
»	arachyque...	$C^{40}H^{40}O^4$.
»	cérotique....	$C^{52}H^{52}O^4$.
»	mélissique....	$C^{60}H^{60}O^4$.

$C^{2n}H^{2n-2}O^4$

Acide	acrylique.....	$C^6H^4O^4$.
»	crotonique....	$C^8H^6O^4$.
»	angélique.....	$C^{10}H^8O^4$.
»	pyrotérébique.	$C^{12}H^{10}O^4$.
»	campholique..	$C^{20}H^{18}O^4$.
»	oléique.......	$C^{36}H^{34}O^4$.

$C^{2n}H^{2n-4}O^4$.

Acide	sorbique......	$C^{12}H^8O^4$.
»	camphique....	$C^{20}H^{16}O^4$.

Série des acides aromatiques.

$C^{2n}H^{2n-8}O^4$.

Acide	benzoïque.....	$C^{14}H^6O^4$.
»	toluique......	$C^{16}H^8O^4$.
»	cuménique....	$C^{20}H^{12}O^4$.

$C^{2n}H^{2n-10}O^4$.

Acide	cinnamique...	$C^{18}H^8O^4$.
»	sylvique, pinique........	$C^{40}H^{30}O^4$

ACIDES A 6 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

$C^{2n}H^{2n}O^6$.

Acide	carbonique....	$C^2H^2O^6$.
»	glycolique.....	$C^4H^4O^6$.
»	lactique.......	$C^6H^6O^6$.
»	oxybutyrique..	$C^8H^8O^6$.
»	leucique......	$C^{12}H^{12}O^6$.
»	œnanthique...	$C^{28}H^{28}O^6$.

$C^{2n}H^{2n-2}O^6$.

Acide	pyruvique.....	$C^6H^4O^6$.
»	scammonique..	$C^{30}H^{28}O^6$.
»	ricinolique....	$C^{36}H^{34}O^6$.

$C^{2n}H^{2n-4}O^6$.

Acide	gaiacique......	$C^{12}H^8O^6$.
»	lichenstéarique.	$C^{18}H^{14}O^6$.

$C^{2n}H^{2n-6}O^6$.

Acide	pyroméconique.	$C^{10}H^4O^6$.

$C^{2n}H^{2n-8}O^6$.

Acide	salicylique.....	$C^{14}H^6O^6$.
»	anisique.......	$C^{16}H^8O^6$.
»	phlorétique....	$C^{18}H^{10}O^6$.
»	oxycuminique..	$C^{20}H^{12}O^6$.

$C^{2n}H^{2n-10}O^6$.

Acide	coumarique....	$C^{18}H^8O^6$.

ACIDES A 8 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

$C^{2n}H^{2n}O^8$.
Acide glycérique..... $C^6H^6O^8$.
$C^{2n}H^{2n-2}O^8$.
Acide oxalique...... $C^4H^2O^8$.
» malonique...... $C^6H^4O^8$.
» succinique.... $C^8H^6O^8$.
» pyrotartrique.. $C^{10}H^8O^8$.
» adipique...... $C^{12}H^{10}O^8$.
» pimélique..... $C^{14}H^{12}O^8$.
» subérique..... $C^{16}H^{14}O^8$.
» anchoïque..... $C^{18}H^{16}O^8$.
» sébacique..... $C^{20}H^{18}O^8$.
$C^{2n}H^{2n-4}O^8$.
Acide fumarique.... $C^8H^4O^8$.
Acide citraconique... $C^{10}H^6O^8$.
» camphorique.. $C^{20}H^{16}O^8$.
» térébique..... $C^{14}H^{10}O^8$.
» lithofellique... $C^{40}H^{36}O^8$.
$C^{2n}H^{2n-6}O^8$.
Acide téréchrysique.. $C^{12}H^6O^8$.
$C^{2n}H^{2n-8}O^8$.
Acide vératrique..... $C^{18}H^{10}O^8$.
$C^{2n}H^{2n-10}O^8$.
Acide phtalique..... $C^{16}H^6O^8$.
» choloïdique... $C^{48}H^{38}O^8$.
$C^{2n}H^{2n-14}O^6$.
Acide oxynaphthalique. $C^{20}H^6O^8$.
» pipérique..... $C^{24}H^{10}O^8$.

ACIDES A 10, 12, 14, 16 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

$C^{2n}H^{2n-2}O^{10}$.
Acide tartronique... $C^6H^4O^{10}$.
» malique...... $C^8H^6O^{10}$.
$C^{2n}H^{2n-4}O^{10}$.
Acide mésoxalique... $C^6H^2O^{10}$.
$C^{2n}H^{2n-6}O^{10}$.
Acide cholestérique.. $C^{16}H^{10}O^{10}$.
$C^{2n}H^{2n-8}O^{10}$.
Acide croconique..... $C^{10}H^2O^{10}$.
» coménique..... $C^{12}H^4O^{10}$.
» gallique....... $C^{14}H^6O^{10}$.
» cholalique..... $C^{48}H^{40}O^{10}$.
$C^{2n}H^{2n-2}O^{12}$.
Acide tartrique...... $C^8H^6O^{12}$.
» quinique...... $C^{14}H^{12}O^{12}$
$C^{2n}H^{2n-6}O^{12}$.
Acide aconitique..... $C^{12}H^6O^{12}$.
$C^{2n}H^{2n-10}O^{12}$.
Acide chélidonique... $C^{14}H^4O^{12}$.

» méconique.... $C^{14}H^4O^{14}$.
» citrique....... $C^{12}H^8O^{14}$.
» mucique...... $C^{12}H^{10}O^{16}$

Il y a quelques-uns de ces acides dont la composition n'est pas certaine.

Il existe des acides composés, formés par l'union d'un de ces acides ou d'un acide minéral avec certains éléments organiques. Tel est, par exemple, l'acide éthylsulfurique $C^4H^5OHOS^2O^6$. Nous examinerons seulement à cette place les acides monoatomiques. L'étude des acides polyatomiques, comme l'acide oxalique, l'acide lactique, sera faite après celle des alcools polyatomiques dont ils dérivent.

Les acides organiques possèdent les *propriétés générales* des acides minéraux. Beaucoup d'entre eux, comme l'acide acétique, ont une action énergique sur le tournesol. En général, ils

sont solides et cristallisables; cependant les acides formique, propionique, butyrique, etc., sont liquides. Les acides dont l'équivalent est faible sont le plus ordinairement solubles dans l'eau, les autres y sont peu solubles ou insolubles. Les acides monobasiques sont volatils, à moins que leur équivalent ne soit très fort. Les acides polybasiques se décomposent par la chaleur.

Les sels sont ordinairement cristallisables.

Les acides s'obtiennent par l'oxydation de l'alcool correspondant, ou de l'aldéhyde qui est lui-même le premier produit d'oxydation de cet alcool,

$$\begin{cases} C^4H^6O^2 + O^2 = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{aldéhyde.}} + H^2O^2. \\ C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4. \end{cases}$$

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{aldéhyde benzoïque.}} + O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{acide benzoïque.}}$$

263 *bis*. Un acide peut donner naissance, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un composé chloré, bromé ou nitré, à un autre acide renfermant la même quantité de carbone, et grâce à ces méthodes on a reproduit artificiellement trois acides naturels. L'acide butyrique est susceptible de s'oxyder directement et de fournir l'acide succinique :

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{acide butyrique.}} + O^6 = H^2O^2 + \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{acide succinique.}}$$

L'acide succinique donne sous l'influence du brome deux composés (*M. Kékulé*) :

l'acide succinique monobromé..... $C^8H^5BrO^8$,
» » bibromé........ $C^8H^4Br^2O^8$.

Si l'on traite ces acides bromés par la potasse on obtient :

$$C^8H^5BrO^8 + KHO^2 = KBr + \underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{acide malique.}}$$

$$C^8H^4Br^2O^8 + 2\,(KHO^2) = 2\,KBr + \underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{acide tartrique.}}$$

On obtient des acides en fixant les éléments de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, etc., sur des carbures d'hydrogène,

sur l'eau et sur d'autres corps. La remarquable synthèse de l'acide formique par M. Berthelot se rattache à cette méthode (105).

$$C^2O^2 + C^4H^6O^2 = \underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{acide propionique.}}$$

$$C^2O^4 + \underbrace{C^2H^3Na}_{\text{méthyl-sodium.}} = \underbrace{C^4H^3NaO^4}_{\text{acétate}}.$$

$$\underbrace{C^2O^2}_{\text{oxyde de carbone.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{acide formique.}}$$

Pelouze a montré que l'action ménagée de la chaleur sur les acides polyatomiques leur enlève un certain nombre d'équivalents d'eau, ou d'acide carbonique, ou de l'un et l'autre, et fournit des acides plus simples, dont la capacité de saturation est moindre, qu'il a désignés sous le nom d'acides pyrogénés :

$$\underbrace{2(C^8H^6O^{12})}_{\text{acide tartrique.}} = \underbrace{C^{10}H^8O^8}_{\text{acide pyrotartrique.}} + 2(H^2O^2) + 6\,CO^2.$$

La famille des acides gras qui dérive de celle des alcools ordinaires est de beaucoup la plus importante.

On prépare ces acides :

1° Par oxydation directe de l'aldéhyde ou de l'alcool par l'intermédiaire d'agents chimiques, de l'air et du platine spongieux, des ferments.

2° Au moyen d'un éther cyanhydrique de l'alcool homologue inférieur (249).

3° Par d'autres réactions dont nous ne décrirons qu'une parce qu'elle peut être généralisée, et qu'elle montre bien comment on est susceptible d'obtenir des acides homologues et isomères.

Soit l'éther acétique : $C^4H^3(C^4H^5)O^4$.

Par l'action du sodium il donne : $C^4H^2Na(C^4H^5)O^4$.

Celui-ci avec l'iodure d'éthyle donne : $C^4H^2(C^4H^5)(C^4H^5)O^4$, qui est l'éther éthylacétique.

Celui-ci, saponifié par un alcali, donne de l'alcool avec l'équivalent d'éthyle qui était dans l'éther acétique, et de l'acide éthylacétique, ou butyrique,

$$C^4H^3(C^4H^5)O^4 = C^8H^8O^4.$$

Mais on comprend qu'on puisse remplacer, d'une part, l'iodure

d'éthyle par l'iodure de méthyle, de propyle : ce qui produira l'acide propionique et l'acide valérique.

D'autre part, on comprend qu'on puisse remplacer deux équivalents d'hydrogène par deux équivalents de méthyle : ce qui donnera un isomère du précédent acide, l'acide diméthylacétique.

Le point d'ébullition des acides de cette famille s'élève de 15° à 20° quand on passe d'un terme à celui qui renferme (C^2H^2) en plus.

Les sels ammoniacaux de ces acides chauffés avec l'anhydride phosphorique donnent l'éther cyanhydrique de l'alcool immédiatement inférieur :

$$AzH^4OC^6H^5O^3 = 2(H^2O^2) + C^6H^5Az.$$

Certains de leurs sels, ceux de chaux, par exemple, se détruisent en fournissant des composés appelés *acétones* (262 *bis*).

ACIDE FORMIQUE.

$$C^2H^2O^4 = 46.$$

(264). Lorsqu'on fait marcher des fourmis rouges sur du papier bleu de tournesol humide, on observe que ce papier rougit. L'acide secrété par les fourmis a été retiré par Gehlen de ces animaux, et il a reçu le nom d'*acide formique*.

1° M. Berthelot l'a obtenu par synthèse avec l'oxyde de carbone (105).

2° On le prépare en distillant un mélange de 10 p. d'amidon, 30 p. d'acide sulfurique, 20 p. d'eau et 37 p. de bioxyde de manganèse dans une vaste cornue adaptée à un réfrigérant. Il se produit un boursouflement considérable; aussi faut-il chauffer peu au début. L'acide formique distille, on le sature par du carbonate de plomb. On fait cristalliser le formiate dans l'eau bouillante, on décompose par un courant d'hydrogène sulfuré ce sel de plomb placé dans une cornue, et on chauffe : l'acide formique monohydraté distille.

3° On introduit dans une cornue 1 kilogr. de glycérine sirupeuse, 150 à 200 gr. d'eau et 1 kilogr. d'acide oxalique, et on chauffe quinze heures vers 100°. L'acide oxalique se détruit, mais il ne se dégage que de l'acide carbonique; tout l'oxyde de carbone se fixe sur les éléments de l'eau. On ajoute alors de l'eau de temps en temps dans la cornue, et on distille jusqu'à ce qu'on ait 8 litres de produit. La glycérine reste intacte dans

la cornue et peut servir de nouveau. Elle a pour effet de retenir l'acide formique et l'eau, et on peut chauffer sans crainte.

L'acide formique est un liquide incolore doué d'une saveur très acide, d'une odeur piquante, cristallisant vers 0°, bouillant à 100°.

Il réduit l'oxyde de mercure et donne du mercure en poudre brune, de l'acide carbonique et de l'eau.

Ses sels sont solubles ; celui de plomb, très peu soluble dans l'eau froide, se dissout notablement dans l'eau bouillante, et se dépose de ces solutions à l'état cristallin.

ACIDE ACÉTIQUE.

$C^4H^4O^4 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 60$. Cet équivalent représente 4 vol.

Densité de vapeur rapportée à l'air, 2,09.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 60.
Formule moléculaire, $C^2H^4O^2$.
Densité 1,08. Fond à 17°. Bout à 118°.

265. Cet acide est le principe aigre du vinaigre. On le trouve dans la sève d'un grand nombre de végétaux et dans certains liquides de l'économie. Il se forme par synthèse avec le méthylsodium ou formène potassé (263 *bis*) ; par l'oxydation de l'acétylène (263) ; dans l'action de l'acide azotique sur les corps gras ; dans la réaction de la potasse sur les acides tartrique, malique, citrique, etc.

On le fabrique par deux méthodes tout à fait différentes.

1° *Oxydation de l'alcool* (244 *bis*). L'opération s'exécute à Orléans dans des tonneaux qui servent indéfiniment à cette fabrication, et qui sont placés dans un cellier maintenu à une température voisine de 30°. Tous les six à huit jours on soutire quelques litres de vinaigre, et on les remplace par du vin.

M. Pasteur a établi que l'oxydation de l'alcool est produite par un petit végétal, le *mycoderma aceti*. En effet l'acétification ne commence que lorsque ce mycoderme s'est formé à la surface du liquide (*mère du vinaigre*) ; si son développement s'arrête, l'oxydation cesse. Il puise l'oxygène dans l'air et le cède à l'alcool.

Ce procédé est lent. On l'active en prenant de l'alcool dilué, et en le faisant couler sur des copeaux de hêtre empilés dans des tonneaux ; l'air pénètre dans l'appareil par des ouvertures placées à la partie inférieure. Quatre passages sur les copeaux suffisent pour opérer l'acétification de l'alcool si la température

est maintenue à 25° environ, si l'air se renouvelle bien, et si on verse régulièrement le liquide sur les copeaux. Le mycoderme se forme sur les copeaux et s'y développe; ces copeaux peuvent servir pendant un temps extrêmement long.

2° *Distillation du bois, acide pyroligneux.* On distille le bois dans des cornues en tôle. Il passe des vapeurs et des gaz : on condense les premières en forçant tous ces produits à traverser un serpentin refroidi, et on fait arriver les gaz sous les cornues; ils s'enflamment, et la chaleur qu'ils développent économise le combustible nécessaire pour carboniser le bois.

Les liquides condensés sont de l'eau, de l'acide acétique, de l'esprit de bois et du goudron. On sépare mécaniquement la majeure partie du goudron, et on distille le liquide restant au bain-marie. L'esprit de bois, qui bout à 63°, passe dans le récipient.

L'eau et l'acide acétique restant dans la cornue sont saturés par du carbonate de soude, et le produit est évaporé à sec et torréfié vers 250° à 350° : cette température, incapable d'opérer la décomposition de l'acétate de soude, est suffisante pour carboniser les matières goudronneuses restées en dissolution. On dissout la masse dans l'eau, on filtre et on fait cristalliser l'acétate. Si on veut obtenir l'acide acétique monohydraté, on traite l'acétate fondu par deux équivalents d'acide sulfurique monohydraté

$$C^4H^3NaO^4 + S^2H^2O^8 = C^4H^4O^4 + S^2NaHO^8,$$

ou, plus ordinairement, on distille le biacétate de soude qui se décompose vers 200° en sel neutre et en acide monohydraté.

Autrefois, en pharmacie, on préparait de l'acide acétique concentré mais impur, sous le nom de *vinaigre radical*, en distillant de l'acétate de cuivre.

L'acide acétique est liquide au-dessus de 17°, au-dessous il cristallise en belles lames. Il est très acide, d'une odeur vive, et d'une grande causticité, car il produit des ampoules sur la peau.

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool en toutes proportions et dans l'éther. Il dissout les résines, le camphre, les essences. L'acide et l'eau se contractent en se mélangeant, et la contraction est assez considérable.

La chaleur rouge le détruit. Il se forme beaucoup de produits : le formène, l'acétylène, l'acétone, la benzine, la naphtaline, etc., et du charbon, qui reste dans le tube où l'on a fait l'opération.

Si l'on expose au soleil un flacon renfermant du gaz chlore et une petite quantité d'acide acétique, il se forme de l'acide trichloracétique, $C^4Cl^3O^3HO$.

Cette expérience de M. Dumas a servi de base à la théorie des substitutions. M. Leblanc a obtenu l'acide monochloré.

Ces acides chlorés sont ramenés à l'état d'acide acétique par les agents réducteurs, comme l'amalgame de sodium, en présence de l'eau.

De même que l'acide acétique chauffé en présence d'un excès de base fournit du gaz des marais, l'acide acétique trichloré produit le gaz des marais trichloré, qui est le chloroforme,

$$C^4H^4O^4 + 2\,BaO = C^2Ba^2O^6 + C^2H^4,$$
$$C^4HCl^3O^4 + 2\,BaO = C^2Ba^2O^6 + C^2HCl^3.$$

Le perchlorure de phosphore est devenu entre les mains de Gerhardt la source d'une découverte importante, celle de l'acide acétique anhydre et des acides monobasiques anhydres. Si l'on mélange dans un ballon refroidi de l'acétate de soude sec (3 p.) avec du perchlorure ou mieux avec de l'oxychlorure de phosphore (1 p.), et que l'on distille, on obtient un chlorure appelé le chlorure d'acétyle, $C^4H^3O^2Cl$.

Ce chlorure, soumis à son tour à l'action d'un excès d'acétate de soude, se décompose, et fournit de l'anhydride acétique :

$$C^4H^3NaO^4 + C^4H^3O^2Cl = NaCl + C^8H^6O^6.$$

Le symbole $C^8H^6O^6 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2$ représente la vraie formule de ce dernier corps, parce qu'elle correspond à 4 vol. de vapeur, et que, d'ailleurs, le chlorure d'acétyle, traité par le sel d'un acide autre que l'acide acétique, fournit des composés mixtes ; ainsi :

$$\underbrace{C^4H^3O^2Cl}_{\text{chlorure d'acétyle.}} + \underbrace{C^{14}H^5NaO^4}_{\text{benzoate de soude.}} = NaCl + \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4\ H^3O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{anhydride benzo-acétique.}}.$$

L'acide acétique anhydre bout à 139°. L'eau le détruit en donnant l'acide acétique hydraté.

Le chlorure d'acétyle est un liquide irritant, bouillant vers 158°, décomposable par l'eau en acide acétique et en acide chlorhydrique.

266. *Vinaigre.* On donne ce nom au mélange que l'on obtient par l'acétification du vin ; aujourd'hui le vinaigre de vin est souvent falsifié avec le vinaigre d'alcool obtenu avec les copeaux de hêtre, et, ce qui est plus grave, avec le vinaigre de bois.

En pharmacie on ne doit faire usage que de vinaigre de vin. Il se distingue des autres vinaigres en ce qu'il contient les sels

du vin et notamment de la matière colorante et du tartre. Les vinaigres d'alcool ne renferment pas de potasse, mais de la chaux, qui provient de l'eau ordinaire. Les vinaigres de vin ont seuls un goût et un parfum agréables; les vinaigres de bois ont une odeur et une saveur fortes.

On distingue parmi les vinaigres de vin le vinaigre blanc et le vinaigre rouge; ils ne diffèrent que par la proportion de matière colorante.

Autrefois on remontait les vinaigres dilués par de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. Le bas prix des vinaigres d'alcool a fait disparaître cette falsification.

On ne pourrait pas conclure que de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique ont été ajoutés à du vinaigre en versant dans ce liquide les réactifs de ces acides, car le vinaigre de vin renferme des sulfates et des chlorures. Pour reconnaître la présence du premier, on évapore le vinaigre à consistance de sirop, on ajoute à l'extrait de l'alcool à 40°, qui dissout l'acide sulfurique; on sépare le liquide, on l'étend d'eau, on chasse l'alcool par la chaleur, et on verse dans la liqueur un sel de baryte.

Pour reconnaître la présence de l'acide chlorhydrique, on distille le vinaigre, sans pousser l'opération jusqu'à siccité, et on verse du nitrate d'argent dans la liqueur distillée; s'il y a de l'acide chlorhydrique on obtiendra un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans les acides.

Emplois médicaux. — Le vinaigre radical et l'acide acétique concentré sont employés comme excitants. On les conserve dans de petits flacons contenant en outre une matière blanche inattaquable par cet acide, qui est ordinairement le sulfate de potasse.

Le vinaigre sert à dissoudre en pharmacie diverses matières organiques et notamment des essences, du camphre, des résines. Les vinaigres médicinaux s'obtiennent par macération, rarement par distillation.

Réveil a donné pour l'essai des vinaigres le moyen suivant, qui est à peu près seul employé à Paris.

L'appareil se compose d'une pipette divisée par centimètres cubes, et d'un tube bouché gradué, nommé l'*acétimètre*. Celui-ci porte vers le fond un premier trait, 0, au-dessous duquel est écrit le mot *vinaigre*, parce que cette partie inférieure du tube doit être d'abord remplie de vinaigre; elle contient 4^{cc}. Au-dessus sont marqués les nombres 1, 2, 3, 4, etc., jusqu'à 25.

La liqueur acétimétrique se prépare en dissolvant 45 gr. de borax pur, du commerce dans de l'eau additionnée d'un peu de soude et colorée par le tournesol de façon à avoir un litre de liquide. Les vinaigriers l'achètent toute fabriquée (1). Si on voulait la faire soi-même, il faudrait titrer la liqueur dont nous venons d'indiquer la préparation. Pour cela, on fait tomber dans l'acétimètre 4^{cc} de liqueur alcalimétrique (100^{gr} d'acide sulfurique concentré dans un litre d'eau) et on y verse lentement, et en agitant, la liqueur acétimétrique jusqu'à ce que la couleur bleue persiste.

A ce moment, le niveau du liquide doit affleurer le trait 20, ou du moins il en est très rapproché : s'il avait fallu un peu moins de liqueur on l'étendrait un peu; si, au contraire, le trait 20 était dépassé on ajouterait quelques gouttes d'alcali dans la liqueur; puis on l'agiterait, et on recommencerait un autre essai jusqu'à ce qu'on soit arrivé à une liqueur exacte.

Pour faire l'essai des vinaigres on en prend 4^{cc} et on opère exactement comme nous venons de l'indiquer. Supposons que le liquide affleure le trait 7 lorsque la liqueur d'épreuve reste bleue dans l'acétimètre : cela signifie que 100 litres de ce vinaigre contiennent 7 litres d'acide acétique $C^4H^4O^4$.

Il est clair que cet essai commercial n'a qu'une valeur comparative, et qu'il suppose ce qui n'est pas toujours vrai que le vinaigre ne contienne pas d'autre acide que l'acide acétique.

Acétates. — L'acide acétique est monobasique. On ne connaît guère que les sels neutres. $MO,C^4H^3O^3 = C^4H^3MO^4$. Cependant il existe des biacétates alcalins, et quelques acétates basiques de cuivre et de plomb.

L'acétate d'argent est peu soluble dans l'eau froide.

On peut reconnaître un acétate ou de l'acide acétique en le chauffant légèrement avec de l'acide sulfurique et de l'alcool; l'odeur suave et caractéristique de l'éther acétique se déclare.

Chauffés avec l'acide sulfurique seul, ils dégagent une vapeur qui a l'odeur du vinaigre.

267. **Acétates de potasse** (*terre foliée de tartre*). — Ce sel, distillé avec son poids d'acide arsénieux, fournit une liqueur très inflammable, appelée anciennement la *liqueur de Cadet*, et dans laquelle M. Bunsen a démontré l'existence d'un radical spontanément inflammable,

le cacodyle........ $C^8H^{12}Az^2 = 4$ vol.

Cette réaction permet de décéler des traces d'acide acétique;

(1) Salleron, Paris.

on le sature par du carbonate de potasse, et on le chauffe avec de l'acide arsénieux dans un tube bouché : des fumées et une odeur repoussante se manifestent.

L'acétate de potasse forme, ainsi que l'acétate de soude, un biacétate $C^4H^3KO^4,C^4H^4O^4$ quand on le traite par l'acide acétique.

Acétate d'ammoniaque $C^4H^3(AzH^4)O^4$. — On prépare ce sel en traitant du carbonate d'ammoniaque par l'acide acétique. Sa dissolution constitue l'*esprit de Mindererus*. Traité par l'acide phosphorique anhydre, il fournit le cyanure de méthyle.

Acétate de soude. — Nous l'avons employé pour préparer le gaz des marais (238) et l'acide acétique concentré.

Acétate de chaux. — Ce sel, soumis à la distillation, donne un liquide renfermant une forte proportion d'acétone, $C^6H^6O^2$ (262 *bis*).

Acétate d'alumine. — Ce corps est le sel d'alumine, préféré aujourd'hui par les teinturiers pour mordancer les étoffes. On le prépare en faisant réagir le sulfate d'alumine sur l'acétate de plomb :

$$Al^2O^3\,3SO^3 + 3\,(PbOC^4H^3O^3) = 3\,(PbOSO^3) + Al^2O^3\,3(C^4H^3O^3).$$

On sépare le sulfate de plomb, qui est insoluble, en filtrant le produit de la réaction.

Acétate de fer. — Ce sel (*pyrolignite*) a été employé, et il l'est quelquefois encore, pour injecter les bois en vue de les conserver.

Acétates de cuivre. — L'acétate neutre $C^4H^3CuO^4$ est appelé *verdet, cristaux de Vénus*. Ce sel forme de beaux cristaux verts qui, soumis à la distillation, fournissent de l'acide acétique mêlé d'acétone. Dans cette opération, il se forme un sublimé blanc qui s'attache au col de la cornue. Ce corps est un acétate de sous-oxyde de cuivre; entraîné dans le récipient, il s'oxyde, et se change en acétate de protoxyde qui colore en bleu le liquide distillé. Ce produit redistillé était connu sous le nom de *vinaigre radical*. Il reste dans la cornue, après cette décomposition, du cuivre très oxydable, qui prend feu lorsqu'on le chauffe légèrement à l'air.

La dissolution de cet acétate réduit les sels de l'oxyde CuO, et nous a servi pour préparer l'oxyde Cu^2O (212).

On désigne sous le nom de *vert-de-gris* un acétate basique qu'on obtient en exposant à l'air des plaques de cuivre mouillées de vinaigre ou entourées de marc de raisin. Le métal se recouvre

de croûtes verdâtres dont la formule est $C^4H^3CuO^4 + CuO + 3 (H^2O^2)$.

Ce sel dissous dans l'acide acétique donne une liqueur qui, soumise à l'evaporation, produit le verdet.

Acétates de plomb. — L'acétate neutre $C^4H^3PbO^4 + 3 HO$ se prépare en traitant la litharge ou le massicot par de l'acide acétique en leger excès. Ce sel, connu sous le nom de *sel* ou de *sucre de Saturne*, cristallise en prismes obliques à base rhombe, solubles dans 2 p. d'eau et dans 8 p. d'alcool à 95^c. Sa saveur est douce. Il est vénéneux.

Il est employé, comme réactif des sels de plomb, et pour préparer l'acétate d'alumine et le chromate de plomb.

Mis en digestion avec un excès de litharge, il fournit un acétate sexbasique. Si l'on emploie pour 10 p. d'acétate neutre 7 p. de litharge, et qu'on mette ce mélange en digestion avec 30 p. d'eau, il se forme de petites aiguilles d'un sel tribasique. $3 PbO C^4H^3O^3 + HO$. Enfin, ce sel, dissous dans l'acétate neutre, donne un acetate sesquibasique, qui se dépose en cristaux.

L'extrait de Saturne est une solution renfermant un mélange d'acétate neutre et d'acétate sesquibasique de plomb que l'on prépare en faisant bouillir

9 p. d'eau,
1 p. de litharge,
et 3 p. d'acétate neutre.

Lorsqu'on verse ce liquide dans de l'eau ordinaire, l'acide carbonique et les sulfates contenus dans l'eau produisent du carbonate et du sulfate de plomb insolubles et blancs, qui rendent l'eau laiteuse (*eau blanche*).

Les sous acétates de plomb servent à fabriquer la céruse et à précipiter les matières albuminoïdes et gommeuses.

268. **Acide butyrique** $C^8H^8O^4$.— On maintient vers 30° à 35° un mélange de 10 p. de sucre ou glucose, 1 p. de fromage blanc. 10 p. craie et p. d'eau. Il se forme d'abord du lactate de chaux. qui épaissit la masse, puis ce sel se change en butyrate en dégageant de l'hydrogène et de l'acide carbonique. Quand le mélange est redevenu tout à fait liquide, on évapore la liqueur, et on sépare avec une écumoire le butyrate, qui est moins soluble à chaud qu'à froid. On décompose ce sel par l'acide chlorhydrique *concentré*, qui sépare l'acide butyrique sous forme d'une huile qu'on distille. Il bout à 163°. Il est doué d'une odeur fetide, il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Acide valérianique, $C^{10}H^{10}O^4$. — La théorie des radicaux composés permet de prévoir l'existence de quatre acides isomères ayant la formule brute $C^{10}H^{10}O^4$.

Ces quatre acides ont été obtenus.

Soit l'acide formique .... H,C^2HO^4 :
On peut considérer l'acide acétique comme . C^2H^3,C^2HO^4.

1° Remplaçons dans le radical (C^2H^3) 1 éq. d'H par le propyle C^6H^7, on a un acide qui peut être appelé l'*acide propylacétique* C^2H^2 (C^6H^7) $C^2HO^4 = C^{10}H^{10}O^4$. Cet acide est appelé l'*acide normal.* Il bout à 185°.

2° Remplaçons dans (C^2H^3) 2 éq. d'H par (C^2H^3) et dans ce dernier 1 éq. d'H par C^2H^3; on a

l'acide isopropylacétique C^2H (C^2H^3) [$C^2H^2(C^2H^3)$] $C^2HO^4 = C^{10}H^{10}O^4$.

Cet acide paraît être l'acide valérianique ordinaire des pharmacies. Il bout à 175°. On le prépare en oxydant l'alcool amylique par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique; en distillant la valériane avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique; en saponifiant par la chaux l'huile de marsouin : le valérianate de chaux se dissout presque seul dans l'eau.

Cet acide existe dans les racines d'angélique, d'athamanta oreosolenum, dans l'assa fœtida.

3° On aura un acide secondaire en remplaçant dans C^2H^3

1 équiv. de H par C^4H^5
et 1 équiv. de H par C^2H^3.

Ce sera l'acide,

$$C^2H(C^4H^5)\,(C^2H^3)C^2HO^4 = C^{10}H^{10}O^4.$$

4° Enfin il doit exister un acide tertiaire qui provient du remplacement des 3 équiv. d'H dans C^2H^3 de l'acide acétique par $3(C^2H^3)$. C'est l'acide triméthylacétique

$$C^2(C^2H^3)^3C^2HO^4 = C^{10}H^{10}O^4.$$

Le premier de ces acides, l'acide normal, s'appelle aussi l'*acide butylformique* parce qu'on peut l'envisager, en partant de l'acide formique, comme ayant pour formule

$$\underbrace{(C^8H^9)}_{\text{butyle.}}\,C^2HO^4 = C^{10}H^{10}O^4$$

Ces quatre acides valériques isomères ont été isolés.

On conçoit qu'au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série, le nombre des substitutions possibles et, par suite, celui des isomères possibles augmente.

ACIDES AMIDÉS.

269. On donne ce nom à des corps dont le premier a été isolé par Balard : c'est l'acide oxamique. Ce sont des substances qu'on peut considérer comme dérivées des acides par la substitution d'un équivalent du radical ($Az\,H^2$) à H (314).

M. Cahours a fait voir que le glycocolle, produit que l'on obtient par le dédoublement de l'acide hippurique (321 *bis*) ou de la gélatine, doit être considéré comme l'acide *acétamique*. Il a reproduit en effet cette substance en faisant agir une solution alcoolique d'ammoniaque sur de l'acide monochloracétique :

Acide monochloracétique....... $C^4H^3ClO^4$.
Glycocolle ou acide acétamique. $C^4H^3(AzH^2)O^4$.

Glycocolle, $C^4H^5AzO^4$. — Ce corps se produit lorsque l'on fait bouillir la gélatine avec de l'acide sulfurique étendu, et lorsqu'on dédouble l'acide glycocolique par les solutions alcalines bouillantes. Le meilleur moyen de le préparer consiste à faire réagir l'acide chlorhydrique sur l'acide hippurique; il y a fixation d'eau :

$$\underbrace{C^{18}H^8AzO^5HO}_{\text{acide hippurique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{acide benzoïque.}} + \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{glycocolle.}}.$$

On filtre pour séparer l'acide benzoïque. Le glycocolle se trouve dans la liqueur en combinaison avec l'acide chlorhydrique. On ajoute au liquide un alcali et de l'alcool concentré : le glycocolle se sépare en prismes aplatis volumineux.

Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, doué d'une saveur douce : de là son nom de *sucre de gélatine*.

Il jouit comme ses homologues de la propriété de se combiner avec les bases, les acides et les sels.

La *leucine* (345), qui est produite par l'action des bases et des acides étendus sur les matières albuminoïdes, et par la putréfaction de ces corps, est de

$$\text{l'acide caproamique...}\quad \left.\begin{matrix} C^{14}H^{10}(AzH^2)O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

ACIDE BENZOIQUE.

$C^{14}H^6O^4 = 122.$

Densité de vapeur rapportée à l'air, 4,27.
Double densité de vapeur rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 122.
Formule moléculaire, $\mathrm{€}^7H^6\Theta^2$.
Il fond à 120°; il bout à 250°.

270. On l'obtient par voie sèche et par voie humide. Pour le préparer par la première méthode, on place dans un vase en terre des poids égaux de sable et de benjoin, on recouvre ce mélange d'une feuille de papier à filtre, que l'on colle sur les bords, et on colle sur la terrine un long cône de carton blanc. On chauffe sur un feu doux pendant deux heures, et on détache le cône après refroidissement. L'acide benzoïque s'y est condensé en belles lames ou en aiguilles.

Pour l'obtenir par voie humide, on mêle du benjoin pilé avec la moitié de son poids de chaux, et on fait bouillir pendant une demi-heure dans une marmite en fonte avec six fois son poids d'eau en ayant soin d'agiter le mélange. On jette sur une toile et on traite à deux reprises le résidu par une nouvelle quantité d'eau.

Les liqueurs sont réduites aux deux tiers de la quantité d'eau employée dans le premier traitement et sursaturées par l'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque se sépare; on le fait recristalliser dans l'eau bouillante.

On le retire aussi de l'urine des herbivores, de l'urine de cheval par exemple. A cet effet, on la réduit par la chaleur, et on la traite par l'acide chlorhydrique; il se produit un dépôt d'acide hippurique, qui chauffé avec de l'acide sulfurique étendu se transforme en acide benzoïque.

Enfin, on l'obtient comme produit secondaire, dans la fabrication du nitrotoluène par l'oxydation du toluène.

Cet acide cristallise en lames ou en aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau froide, se dissolvant assez bien dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Cet acide a les plus grandes analogies avec l'acide acétique. Il se dédouble, par son passage dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, en benzine et en acide carbonique,

$$C^{14}H^6O^4 = C^{12}H^6 + C^2O^4.$$

Le chlore, le brome, l'acide azotique monohydraté, le trans-

forment en acides chlorés, bromés, nitrés, produits par substitution,

Acide chlorobenzoïque... $C^{14}H^{4}ClO^{3},HO$.
Acide dinitrobenzoïque... $C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{3},HO$.

Le benzoate d'ammoniaque distillé fournit le benzonitrile,

$$AzH^{3}C^{14}H^{6}O^{4} = C^{14}H^{5}Az + 2\ (H^{2}O^{2}).$$

Les benzoates alcalins traités par le chlorure ou par l'oxychlorure de phosphore fournissent le chlorure de benzoïle, lequel soumis à l'action de benzoate en excès donne de l'acide benzoïque anhydre,

$$3(C^{14}H^{5}KO^{4}) + PhO^{2}Cl^{3} = 3\underbrace{(C^{14}H^{5}O^{2}Cl)}_{\text{chlorure de benzoïle,}} + PhO^{8}K^{3},$$

$$C^{14}H^{5}O^{2}Cl + C^{14}H^{5}KO^{4} = \underbrace{C^{28}H^{10}O^{6}}_{\text{acide benzoïque. anhydre.}} + KCl.$$

Le benzoate de chaux soumis à l'action d'une haute température fournit de la benzone $C^{26}H^{10}O^{2}$.

L'acide benzoïque et les acides de sa série donnent naissance à des acides amidés, comme l'acide acétique et les autres acides gras. Enfin, l'acide benzoïque est monobasique, et les benzoates sont généralement solubles comme les acétates.

L'acide benzoïque ingéré dans les aliments est transformé dans l'économie en acide hippurique.

271. **Acide cinnamique.** — On trouve dans certains baumes un acide, nommé l'*acide cinnamique*, qui a pour formule

$$C^{18}H^{7}O^{3}HO.$$

Il existe dans les baumes du Pérou et de Tolu, dans le styrax liquide. Il fond à 129°, et il bout à 290°. Il a des traits de ressemblance frappants avec l'acide benzoïque, il se produit comme ce dernier par l'oxydation d'un aldéhyde. Cet aldéhyde est l'essence de cannelle préparée par la distillation de la cannelle avec l'eau, c'est-à-dire de l'écorce du *laurus cinnamomum*. Cette essence, $C^{18}H^{8}O^{2}$, est solide à 0°, liquéfiable à + 5°. Son mode de formation, ses propriétés sont celles de l'essence d'amandes amères (261) : on l'a nommée l'*hydrure de cinnamyle*.

ALCALOÏDES.

ALCALIS ARTIFICIELS.

Primaires.

$C^{2n}H^{2n+3}Az.$

272. Méthylamine	$C^2H^5Az.$
Éthylamine	$C^4H^7Az.$
Propylamine	$C^6H^9Az.$
Butylamine	$C^8H^{11}Az.$
Amylamine	$C^{10}H^{13}Az.$
Caprylamine	$C^{16}H^{19}Az.$

$C^{2n}H^{2n+1}Az.$

Acétylamine	$C^4H^5Az.$
Allylamine	$C^6H^7Az.$

$C^{2n}H^{2n-5}Az.$

Phénylamine. *Aniline*	$C^{12}H^7Az.$
Toluidine	$C^{14}H^9Az.$
Xylidine	$C^{16}H^{11}Az.$
Cumidine	$C^{18}H^{13}Az.$

$C^{2n}H^{2n-7}Az.$

Phtalidamine	$C^{16}H^9Az.$

$C^{2n}H^{2n-11}Az.$

Naphtalamine	$C^{20}H^9Az.$

Secondaires.

Diméthylamine	$C^4H^7Az.$
Méthyléthylamine	$C^6H^9Az.$
Diéthylamine	$C^8H^{11}Az.$

Tertiaires.

Triméthylamine	$C^6H^9Az.$
Diméthyléthylamine	$C^8H^{11}Az.$
Méthyléthylamylamine	$C^{16}H^9Az.$

Alcalis phosphorés.

Méthylphosphine	C^2H^5Ph.
Diméthylphosphine	C^4H^7Ph.
Triméthylphosphine	C^6H^9Ph.

Alcali arsénié.

Triéthylarsine	$C^{12}H^{15}As$.

Alcali antimonié.

Triéthylstilbine	$C^{12}H^{15}Sb$.

Alcalis quaternaires.

Oxyde de tétréthylammonium	$C^{16}H^{20}AzO$.
Oxyde de tétraméthylphosphine	$C^8H^{12}PhO$.
Oxyde de tétréthylarsine	$C^{16}H^{20}AsO$.

PRINCIPAUX ALCALIS NATURELS

1° des *Quinquinas*.

Quinine, quinicine et quinidine	$C^{40}H^{24}Az^2O^4$.
Cinchonine et cinchonidine	$C^{40}H^{24}Az^2O^2$.
Aricine	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$.

2° de l'*Opium*.

Morphine	$C^{34}H^{19}AzO^6$.
Codéine	$C^{36}H^{21}AzO^6$.
Thébaïne	$C^{38}H^{21}AzO^6$.
Papavérine	$C^{40}H^{21}AzO^8$.
Narcotine	$C^{44}H^{23}AzO^{14}$.
Narcéine	$C^{46}H^{29}AzO^{18}$.

3° des *Strychnos*.

Strychnine	$C^{42}H^{22}Az^2O^4$.
Brucine	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$.

4° des *Solanées*.

Nicotine	$C^{20}H^{14}Az^2$.
Atropine	$C^{34}H^{23}AzO^6$.
Hyoscyamine	id. ?
Solanine	$C^{86}H^{71}AzO^{32}$.

5° de la *Ciguë*.

Conicine	$C^{16}H^{15}Az$.

6° du *Poivre.*

Pipéridine........................	$C^{10}H^{11}Az$.

7°.

Aconitine........................	$C^{54}H^{40}AzO^2$.
Vératrine........................	$C^{64}H^{52}Az^2O^{16}$.
Théobromine........................	$C^{14}H^8Az^4O^4$.
Caféine........................	$C^{16}H^{10}Az^4O^4$.

La première base organique qui ait été isolée est la morphine, et cette découverte fut faite en 1816 par Sertuerner. En 1819 Pelletier et Caventou retirèrent la quinine des quinquinas, et montrèrent que les plantes très actives, employées en pharmacie, devaient le plus souvent cette énergie à des composés capables de s'unir aux acides, et de former avec eux des sels définis, cristallisables. Depuis cette époque le nombre des alcalis organiques est devenu très considérable, et l'on a découvert des méthodes régulières à l'aide desquelles on prépare des alcaloïdes artificiellement.

C'est M. Fritzsche qui obtint en 1840 le premier alcaloïde artificiel, en distillant l'indigo avec de la potasse ; il lui donna le nom d'*aniline*. Gerhart prépara la quinoléine par cette méthode, M. Cahours la pipéridine, et M. Chautard la toluidine.

La distillation des matières organiques fournit des alcalis : ainsi on en a retiré plusieurs de l'huile de Dippel, et des produits de la distillation d'autres composés organiques.

On doit à Zinin une méthode très générale qui consiste à faire agir les corps réducteurs sur les composés nitrés, comme la nitrobenzine. On dissout le corps nitré dans une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque, et on abandonne le mélange à lui-même ; peu à peu du soufre se dépose et l'hydrogène de l'acide sulfhydrique réduit l'oxygène du composé nitré. Exemple, la nitrobenzine :

$$C^{12}H^5AzO^4 + 6\,HS = 2\,H^2O^2 + S^6 + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{aniline.}}$$

Aujourd'hui on substitue à ce mode de réduction, peu commode dans l'emploi, et lent dans l'exécution, l'action du fer sur l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique (*M. Béchamp*) ou celle du zinc, de l'étain sur l'acide chlorhydrique.

M. Wurtz a donné une méthode très intéressante, qui a amené la découverte d'alcaloïdes très semblables à l'ammoniaque, nommés pour cette raison les *ammoniaques composées*. Elle consiste à faire réagir la potasse sur une classe d'ethers cyaniques; ces corps se décomposent à la façon de l'acide cyanique :

$$C^2AzO(H)O + 2\ KHO^2 = \underbrace{AzH^3}_{\text{ammoniaque.}} + 2(KO)C^2O^4.$$

$$C^2AzO(C^4H^5)O + 2\ KHO^2 = \underbrace{AzH^2(C^4H^5)}_{\text{ammoniaque éthylée ou éthylamine.}} + 2(KO)C^2O^4.$$

M. Hofmann fit connaître, très peu de temps après la publication du procédé de M. Wurtz, une méthode qui permettait de préparer plus simplement les ammoniaques composées découvertes par le savant français et qui donnait le moyen de remplacer, non plus un seul équivalent d'hydrogène par les radicaux (C^2H^3), (C^4H^5), etc., mais de substituer ces radicaux à tout l'hydrogène de l'ammoniaque $Az\ H^4\ O$.

La méthode de M. Hofmann consiste à faire réagir l'ammoniaque sur les éthers chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, et surtout sur ces derniers. Prenons pour exemple l'iodure d'éthyle.

273. **Éthylamine.** — On chauffe au bain-marie, dans des tubes en verre vert scellés, 10 à 15 gr. d'iodure d'éthyle, et 50 gr. de solution aqueuse d'ammoniaque :

$$C^4H^5I + AzH^3 = C^4H^7AzHI = Az[(C^4H^5)H^3]I.$$

Lorsque la liqueur est homogène on la laisse refroidir, puis on la décompose par une solution de potasse en recueillant les vapeurs dans de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique. On évapore à sec la solution chlorhydrique, et on traite le résidu par de l'alcool absolu, qui dissout le chlorhydrate d'éthylamine et laisse à l'état insoluble le chlorhydrate d'ammoniaque provenant de l'ammoniaque employée en excès. La solution de chlorhydrate d'éthylamine est évaporée à sec, et les cristaux déliquescents obtenus sont décomposés par la potasse dans un ballon à l'aide d'une légère chaleur. L'alcali volatilisé est condensé dans un récipient refroidi.

Il se forme aussi dans cette réaction de la diéthylamine, de la triéthylamine et de l'oxyde de tétréthylammonium, dont on

sépare l'éthylamine par distillation. On l'obtiendra mieux en distillant d'abord 1 p. de cyanate de potasse avec 2 p. de sulfovinate de potasse, puis en décomposant l'éther cyanique obtenu par une solution bouillante de potasse dans un ballon joint à un récipient refroidi.

L'éthylamine est un liquide mobile, doué d'une odeur et d'une saveur fortes, analogues à celles de l'ammoniaque. On n'a pas réussi à la solidifier; elle bout à 18°, 7. Elle se dissout dans l'eau et donne une solution très-caustique. Elle est également soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle est combustible, et elle brûle avec une flamme bleue, jaune sur les bords.

Elle chasse l'ammoniaque de ses combinaisons. Sa solution présente les réactions de l'ammoniaque, et, pour n'en citer qu'un exemple, nous dirons qu'elle donne avec les sels de cuivre un précipité blanc bleuâtre qui se dissout en donnant une liqueur aussi belle que le bleu céleste. Elle en diffère par le caractère suivant : l'éthylamine précipite l'alumine de ses sels, et le précipité est soluble dans un excès d'éthylamine, ce qui n'a pas lieu pour l'ammoniaque.

Méthylamines. (Voyez 255.)

274. **Classification des alcaloïdes.** — On peut envisager l'éthylamine et les alcaloïdes analogues comme de véritables éthers ammoniacaux. En effet, un éther est le résultat de l'union d'un alcool avec un acide duquel se sont séparés les éléments de l'eau,

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{éther acétique.}} = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2.$$

Or il en est de même des alcaloïdes,

$$\underbrace{C^4H^7Az}_{\text{éthylamine.}} = C^4H^6O^2 + AzH^3 - H^2O^2,$$

et à chaque alcool correspond une série d'alcalis, comme une série d'éthers.

Dès lors les différentes formules par lesquelles on peut représenter les éthers (246) s'appliquent aux alcaloïdes; ainsi on a :

Éthylamine. $C^4H^7Az = C^4H^4(AzH^3) = Az(C^4H^5)H^2.$
Aniline..... $C^{12}H^7Az = C^{12}H^4(AzH^3) = Az(C^{12}H^5)H^2.$

M. Hofmann a donné le nom d'alcaloïdes *primaires* ou *ami-*

dés à l'éthylamine et aux bases dans lesquelles un seul équivalent d'hydrogène a été remplacé par un radical.

Les éthers minéraux sont susceptibles, dans certaines conditions, d'agir comme l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque, mais l'action est beaucoup moins énergique et moins régulière; cependant l'éther nitrique fournit de bons résultats.

M. Hofmann, après avoir préparé l'éthylamine par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque, tenta de faire réagir le même réactif sur l'éthylamine. La réaction réussit parfaitement :

$$Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + C^4H^5I = Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5,HI \\ H \end{matrix}\right.$$

Cet iodhydrate, traité par la potasse ou la chaux, fournit une seconde base, qui est de l'ammoniaque diéthylée, et qu'on nomme la *diéthylamine*. On a par exemple :

$$\text{Diéthylamine....}\quad C^8H^{11}Az = Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right.$$

$$\text{Éthylaniline.....}\quad C^{16}H^{11}Az = Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right.$$

Ces bases ont reçu de M. Hofmann le nom d'alcalis *secondaires* ou *imidés*.

Les alcaloïdes secondaires sont attaqués par l'iodure d'éthyle et par les autres éthers iodhydriques, et il en résulte, par suite d'une réaction identique à celle qui a donné naissance aux bases primaires et secondaires, des bases tertiaires nommées aussi bases *nitrilées*. Telles sont :

$$\text{la triéthylamine..}\quad C^{12}H^{15}Az = Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right.$$

$$\text{la méthyléthylaniline.}\quad C^{18}H^{13}Az = Az\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix}\right.$$

La triéthylamine attaque l'éther iodhydrique, et il se forme le composé,

$$C^{16}H^{20}AzI = Az(C^4H^5)^4I.$$

Ce corps traité par de l'oxyde d'argent fournit une base oxygénée *quaternaire*,

$$C^{16}H^{20}AzI + AgOHO = AgI + C^{16}H^{20}AzO = Az(C^4H^5)^4O.$$

Cette substance est très caustique, très soluble dans l'eau, et fixe comme la potasse.

Les iodures de méthyle, d'amyle, etc., produisent dans les mêmes conditions des alcaloïdes comparables aux précédents.

Ces bases se rattachent aux alcools comme les bases primaires. Ainsi la diéthylamine dérive de l'action de 2 molécules d'alcool sur 1 mélocule d'ammoniaque avec élimination de 2 molécules d'eau :

$$2(C^4H^4)H^2O^2 + AzH^3 - 2\,H^2O^2 = (C^4H^4)^2AzH^3.$$

Pareillement, les alcalis tertiaires peuvent être considérés comme dérivés de 3 molécules d'alcool et de 1 molécule d'ammoniaque avec élimination de 3 molécules d'eau.

Ainsi la triéthylamine aurait pour symbole $(C^4H^4)^3AzH^3$.

274 *bis*. Les amides, dans la théorie des radicaux, sont comparables aux alcaloïdes ; seulement un radical acide au lieu d'un radical alcoolique se substitue à l'hydrogène. Ainsi

l'acétamide est $C^4H^5AzO^2 = Az(C^4H^3O^2)H^2$.

On les prépare (253) 1° soit en déshydratant les sels ammoniacaux de l'acide correspondant, 2° soit en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther de cet acide :

Exemple l'acétamide :

$$\underbrace{C^4H^3(AzH^4)O^4}_{\text{acétate d'ammoniaque.}} - H^2O^2 = C^4H^5AzO^2.$$

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^5)\\(C^4H^3O^2)\end{matrix}\right\}O^2 + AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right.$$

ou bien :

$$(C^4H^4)C^4H^4O^4 + AzH^3 = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^5AzO^2.$$

On peut encore enlever (H^2O^2) aux amides et obtenir ainsi les nitriles, corps que nous avons étudiés (249) et dont nous avons fait connaître le meilleur mode de production.

$$\underbrace{C^4H^3(AzH^4)O^4}_{\text{acétate d'ammoniaque.}} - 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^4H^3Az}_{\text{nitrile formique.}}.$$

Voyez diamides (322).

Il y a des combinaisons mixtes d'amides et d'alcaloïdes : telles sont l'éthylacétamine,

$$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right. \text{— alcalamide secondaire ;}$$

et l'éthyldiacétamine,

$$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right. \text{— alcalamide tertiaire.}$$

ALCALOIDES VOLATILS.

275. Les alcaloïdes naturels paraissent avoir une composition analogue à celle des alcalis artificiels. Les uns ne s'attaquent pas par l'iodure d'éthyle, et doivent être rangés parmi les alcalis quaternaires; les autres s'attaquent, et on peut conclure du nombre de bases qu'ils fournissent dans cette action s'ils appartiennent aux alcaloïdes primaires, secondaires ou tertiaires.

Les propriétés des alcaloïdes naturels ont une grande analogie avec celles des alcaloïdes artificiels. Ainsi ils sont azotés; ceux qui ne renferment pas d'oxygène sont d'ordinaire volatils, tandis que ceux qui sont oxygénés sont fixes. Ils sont solubles surtout dans l'alcool; l'éther, le chloroforme, les carbures d'hydrogène, les huiles en dissolvent un certain nombre. L'eau ne dissout guère parmi les alcaloïdes artificiels que ceux qui, comme l'éthylamine, ont un équivalent très faible : ce liquide dissout assez bien la codéine et la narcéine. A l'exception de la quinidine et de la cinchonine, ils dévient à gauche le plan de polarisation.

Ils ont les propriétés chimiques de l'ammoniaque ou celles de la potasse; ainsi, ils fournissent avec le bichlorure de platine des chlorures doubles, peu solubles, jaunes, cristallisables. Ils se combinent également avec le chlorure d'or et le bichlorure de mercure.

Les alcalis naturels ont d'ordinaire une saveur amère, une action énergique sur l'économie. Parmi leurs sels, les sulfates, les azotates, les chlorhydrates et les acétates sont le plus souvent solubles, tandis que les oxalates, les tartrates et les tannates sont insolubles.

L'innocuité des matières tannantes, et l'insolubilité du composé formé par le tannin avec les alcaloïdes font du tannin et

des substances astringentes des contre-poisons recommandés dans le traitement des personnes empoisonnées par les alcaloïdes. Ce précipité est soluble dans les liqueurs acides et alcalines.

Les alcaloïdes sont le plus souvent précipités par la potasse, la soude et l'ammoniaque de leurs solutions salines.

Une solution d'iode dans l'iodure de potassium est un réactif très sensible des alcaloïdes.

Il en est de même du phosphomolybdate de soude.

D'après M. Schulze, la liqueur que l'on obtient en versant du perchlorure d'antimoine dans une solution d'acide phosphorique est un réactif qui précipite la plupart des bases organiques, et qui est d'une extrême sensibilité.

La liqueur la plus sensible et celle que nous préférons pour rechercher la présence des alcaloïdes est l'iodure double de potassium et de mercure. Suivant M. Mayer, les doses les plus convenables pour préparer ce réactif sont 49 gr. d'iodure de potassium et 13gr, 5 de sublimé corrosif pour un litre d'eau. Il convient de verser le réactif dans la solution de l'alcaloïde, qui peut être neutre, acide ou même faiblement alcaline. Ce réactif a l'avantage de ne pas précipiter l'ammoniaque ; comme il précipite les substances albuminoïdes et gélatineuses lorsque la liqueur est acide on doit opérer avec une liqueur légèrement alcaline, et encore y a-t-il toujours des craintes à concevoir lorsque la solution renferme des matières animales.

Mais s'il n'y a pas de ces substances il vaut mieux opérer dans une solution aqueuse faiblement acidulée.

La présence de l'amidon, du tannin, de la gomme ne gêne pas.

1/25000 de nicotine, 1/150000 de brucine et de strychnine sont accusés par ce réactif.

ALCALOIDES NATURELS.

NICOTINE.

$C^{20}H^{14}Az^2$.

275 *bis*. On la retire du tabac, *nicotiana tabacum*. A cet effet, on fait une décoction de tabac et on évapore la liqueur en sirop. L'extrait est traité par deux fois son volume d'alcool à 85°, qui précipite des sels et des substances brunes. La solution alcoolique est distillée, et le résidu est soumis au besoin à un second traitement semblable. L'extrait alcoolique est mêlé à une solution concentrée de potasse, et le mélange est agité avec de l'éther. On décante la liqueur éthérée et on y ajoute de l'acide

oxalique; le dépôt est décomposé par la potasse, et la nicotine mise en liberté est reprise par de l'éther, qui la dissout. Cette solution éthérée est évaporée au bain-marie, et le résidu est distillé au bain d'huile dans un courant d'hydrogène.

La nicotine est un liquide incolore, ne se solidifiant pas à — 10°, bouillant vers 245° en se décomposant légèrement. Elle a une odeur vireuse; elle se colore, puis se résinifie à l'air. L'eau, l'alcool, l'éther la dissolvent, les solutions sont très lévogyres.

La nicotine est une base énergique; elle répand des fumées quand on en approche une baguette imbibée d'acide chlorhydrique, elle précipite les oxydes métalliques. Elle exige deux équivalents d'acide monobasique pour se saturer; le chlorhydrate $C^{20}H^{14}Az^2, 2HCl$ est déliquescent et cristallisable.

Elle ne renferme pas d'hydrogène remplaçable par du méthyle, de l'éthyle, etc., de sorte qu'on peut la considérer comme ayant pour formule rationnelle

$$\left.\begin{matrix}(C^{10}H^7)''' \\ (C^{10}H^7)'''\end{matrix}\right\} Az^2.$$

TITRE EN NICOTINE DES PRINCIPAUX TABACS.

Havane	2,0	pour 100 de nicotine.
Maryland	2,3	—
Nord	6,6	—
Virginie	6,9	—
Lot	8,0	—

(M. Schlœsing.)

Empoisonnement par le tabac, par la nicotine.— L'ingestion de la poudre de tabac ou d'une décoction concentrée de cette matière amène des désordres graves après quelques minutes : céphalalgie intense, nausées et vomissements, violentes douleurs à l'abdomen, pâleur exceptionnelle, enfin prostration extrême.

L'infusion de café non torréfié, de thé ou de toute substance astringente (poudre de quinquina, écorce de chêne), sont les seuls contre-poisons indiqués, et ils sont loin d'être certains. Il faut favoriser les vomissements.

La nicotine est un des poisons les plus redoutables. A peine est-elle ingérée que son action se manifeste, parce qu'elle est

soluble dans l'eau. Le système nerveux est surtout affecté. Deux ou trois gouttes suffisent pour donner la mort.

Deux gouttes placées dans la gueule d'un chien amenèrent presque instantanément les phénomènes suivants : la respiration s'embarrassa, l'animal chancela, et fut agité de convulsions affreuses. Il renversa la tête en arrière, tomba sans pouvoir se relever, et il périt quelques instants après complètement paralysé.

La nicotine agit aussi comme caustique en irritant le tube digestif; une vive douleur s'y déclare, suivie de vomissements et de diarrhée.

C'est à un empoisonnement commis en Belgique dans l'année 1850, au moyen de cet agent, que nous devons le remarquable mode de recherche des alcaloïdes que nous allons faire connaître.

PROCÉDÉ DE M. STAS POUR LA RECHERCHE DES ALCALOIDES.

276. Nous citerons textuellement les paroles de cet habile chimiste.

« Je suppose d'abord qu'il s'agisse de rechercher un alcaloïde dans le contenu de l'estomac ou des intestins : on commence par additionner ces matières avec le double de leur poids d'alcool pur et le plus concentré possible; on ajoute ensuite, suivant la quantité et l'état de la matière suspecte, 1 1/2 à 2 grammes d'acide tartrique ou d'acide oxalique, mais de préférence de l'acide tartrique; on introduit le mélange dans un ballon et on chauffe jusqu'à 70 à 75 degrés. Après le refroidissement complet, on jette le tout sur un filtre de papier Berzélius, on lave le produit insoluble à l'aide de l'alcool concentré; on évapore ensuite le liquide filtré dans le vide, ou si on n'a pas de machine pneumatique à sa disposition, on abandonne le liquide à un fort courant d'air, à une température qui ne peut être supérieure à 35 degrés.

« Si, après la volatilisation de l'alcool, le résidu renferme des corps gras ou d'autres matières insolubles, on verse de nouveau le liquide sur un filtre mouillé par de l'eau distillée; on évapore ensuite dans le vide pneumatique, jusqu'à presque siccité, le liquide filtré auquel on a joint l'eau de lavage du filtre. Si l'on est privé d'une machine pneumatique, on place le vase qui renferme le liquide sous une grande cloche au-dessus de l'acide sulfurique concentré. On reprend ensuite le résidu par de l'al-

cool anhydre et froid, en prenant la précaution de bien épuiser la matière; on évapore l'alcool libre à l'air à la température ordinaire, ou mieux dans le vide; on dissout le résidu acide dans la plus petite quantité d'eau possible, on introduit la solution dans un petit flacon éprouvette, et on ajoute peu à peu du bicarbonate de soude ou du bicarbonate de potasse pur et pulvérisé, jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité ne produise plus d'effervescence d'acide carbonique. On agite alors le tout avec quatre ou cinq fois son volume d'éther, et on abandonne au repos. Quand l'éther surnageant est parfaitement éclairci, on en décante une petite partie dans une capsule de verre, on l'abandonne dans un lieu bien sec à l'évaporation spontanée.

« Maintenant deux ordres de faits peuvent se présenter : ou bien l'alcaloïde contenu dans la matière suspecte est liquide et volatil, ou bien il est solide et fixe. Je vais examiner les deux hypothèses. »

277. **Recherche d'un alcaloïde liquide et volatil.** — « Je suppose qu'il existe un alcaloïde liquide et volatil : dans ce cas, par l'évaporation de l'éther, il reste autour de la paroi interne de la capsule de faibles stries liquides qui se rendent lentement au fond du vase.

« Dans cette circonstance, sous l'influence de la chaleur seule de la main, le contenu de la capsule exhale une odeur plus ou moins désagréable, qui devient, suivant la nature de l'alcaloïde, plus ou moins piquante, suffocante, irritante ; il présente en un mot une odeur qui rappelle celle d'un alcali volatil, masquée par une odeur animale ; si l'on découvre quelque indice de la présence d'un alcaloïde volatil, on ajoute alors au contenu du flacon dont on a décanté une petite quantité d'éther, 1 ou 2 centimètres cubes d'une forte solution de potasse ou de soude caustique, et on agite de nouveau le mélange. Après un repos convenable, on décante l'éther dans un flacon-éprouvette; on épuise le mélange par trois ou quatre traitements à l'éther, et on réunit tout le liquide éthéré dans le même flacon. On verse ensuite dans cet éther tenant l'alcaloïde en solution 1 ou 2 centimètres cubes d'eau acidulée par un cinquième de son poids d'acide sulfurique pur; on agite pendant quelque temps et on abandonne au repos; on décante l'éther surnageant et on lave le liquide acide à l'aide d'une nouvelle quantité d'éther. Comme les sulfates d'ammoniaque, de nicotine, d'aniline, de quinoléine, de picoline, de pétinine sont entièrement insolubles dans l'éther, l'eau acidulée par l'acide sulfu-

rique renferme maintenant sous un petit volume à l'état de sulfate pur l'alcaloïde ; tandis que le sulfate de conicine étant soluble dans l'éther, celui-ci peut contenir une petite quantité de cet alcaloïde; mais la majeure partie reste toujours en solution dans l'eau acide. L'éther, de son côté, retient toutes les matières animales qu'il a enlevées à la solution alcaline. Son évaporation spontanée laisse donc une petite quantité d'un résidu faiblement coloré en jaune, d'une odeur animale repoussante, mêlé d'une certaine quantité de sulfate de conicine, quand, par exemple, cet alcaloïde existe dans la matière suspecte soumise à l'analyse.

« Pour extraire l'alcaloïde de la solution de sulfate acide, on additionne celle-ci d'une solution aqueuse et concentrée de potasse ou de soude caustique; on agite et on épuise le mélange par l'éther pur. L'éther dissout l'ammoniaque et l'alcaloïde devenus libres. On abandonne la solution éthérée à la plus basse température possible à l'évaporation spontanée. La presque totalité de l'ammoniaque se volatilise avec l'éther, tandis que l'alcaloïde reste pour résidu. Pour éliminer les dernières traces d'ammoniaque, on expose un instant le vase qui renferme l'alcaloïde dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, et on obtient l'alcali organique avec les caractères physiques et chimiques qui lui appartiennent et qu'il s'agit alors de déterminer rigoureusement. »

278. **Recherche d'un alcaloïde solide et fixe.** — « Je suppose maintenant que l'alcaloïde soit solide et fixe : dans ce cas, suivant la nature de l'alcali, il peut arriver que l'évaporation de l'éther, provenant du traitement de la matière acide à laquelle on a ajouté du bicarbonate de soude, laisse ou ne laisse pas un résidu renfermant un alcaloïde. Dans cette dernière alternative, on ajoute une solution de potasse ou de soude caustique au liquide, et on agite vivement avec l'éther.

« Celui-ci dissout l'alcali végétal devenu libre et resté dans la solution de potasse ou de soude. Dans l'un et l'autre cas, on épuise la matière à l'éther. Quel que soit l'agent qui ait mis l'alcaloïde en liberté, que ce soit le bicarbonate de soude ou de potasse, ou la soude ou la potasse caustique, il reste, par l'évaporation de l'éther, autour de la capsule, un corps solide, mais le plus souvent une liqueur incolore, laiteuse, tenant des corps solides en suspension. L'odeur de la matière est animale, désagréable, mais nullement piquante. Elle bleuit d'une manière permanente le papier de tournesol.

« Quand on découvre ainsi un alcaloïde solide, la première chose à faire, c'est de tâcher de l'obtenir à l'état cristallisé, afin de pouvoir déterminer sa forme. On verse donc quelques gouttes d'alcool dans la capsule qui renferme l'alcaloïde, et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée. Mais il est bien rare que l'alcaloïde retiré par le procédé indiqué soit assez pur pour pouvoir cristalliser. Presque toujours il est souillé par des matières étrangères. Pour l'isoler de ces substances, on verse dans la capsule quelques gouttes d'eau très faiblement acidulée par de l'acide sulfurique, et on les promène dans la capsule pour mettre le liquide acide en contact avec la matière : généralement, on observe que l'eau acide ne mouille pas la paroi du vase; la matière qui y est contenue se sépare en deux parties, l'une, formée de matière grasse, reste adhérente à la paroi; l'autre, alcaline, se dissout et se transforme en sulfate acide.

« On décante avec précaution le liquide acide, qui doit être limpide et incolore si l'opération est bien exécutée : on lave la capsule par quelques gouttes d'eau acidulée qu'on ajoute au premier liquide et on évapore le tout jusqu'aux trois quarts dans le vide, ou bien sous une simple cloche au-dessus de l'acide sulfurique. On verse ensuite dans le résidu une solution très concentrée de carbonate de potasse pur, et on reprend enfin le tout par de l'alcool anhydre. Celui-ci dissout l'alcaloïde, tandis qu'il laisse intact le sulfate de potasse et l'excès de carbonate de potasse : l'évaporation de la solution alcoolique fournit l'alcaloïde cristallisé.

« Il s'agit maintenant d'en constater les propriétés, pour pouvoir en déduire l'individualité.

« J'ai appliqué les principes que je viens d'exposer à la recherche de la morphine (1), de la codéine, de la strychnine, de la brucine, de la vératrine, de l'émétine, de la colchicine, de l'aconitine, de l'atropine, de l'hyoscyamine, et je suis parvenu à isoler sans la moindre difficulté ces différents alcaloïdes mêlés préalablement à des matières étrangères. »

Nous employons d'ordinaire le chloroforme de préférence à l'éther.

Dans ces années dernières MM. Graham et Hofmann ont em-

(1) La morphine étant à peu près insoluble dans l'éther, M. Valser a proposé de substituer l'éther acétique à l'éther ordinaire pour la recherche particulière de cet alcaloïde.

ployé pour rechercher de la strychnine dans des bières une méthode conseillée anciennement par M. Rabourdin. On agite 1 litre de liquide avec 25 ou 30 gr. de noir animal lavé, on filtre et on lave le noir avec de l'eau. On fait alors bouillir le noir avec de l'alcool à 90° pendant une demi-heure en ayant soin de faire retomber les vapeurs dans le ballon, puis on filtre et on évapore la liqueur. Le résidu est alors mêlé à un léger excès d'une solution faible de potasse ou de soude et agité avec de l'éther, du chloroforme ou un autre dissolvant des alcaloïdes.

On peut enfin essayer d'employer la dialyse à la recherche des alcaloïdes dans les empoisonnements.

M. Selmi vient de publier un fait d'une extrême gravité.

Dans le cours de recherches faites sur un cadavre enseveli depuis vingt jours, où il avait trouvé de l'arsenic, il a rencontré une petite quantité d'un alcaloïde amer, cristallisable dans l'extrait rendu alcalin par la baryte.

Ce corps avait les caractères généraux des alcaloïdes, et il réduisait l'acide iodique comme la morphine.

M. Selmi, opérant de même avec la baryte, l'éther et l'acide acétique, a extrait d'un autre cadavre une proportion plus forte d'un alcaloïde, très toxique.

Se produirait-il dans la décomposition des corps un alcaloïde ou des alcaloïdes? Le fait exigerait une constatation certaine.

Nous terminerons en donnant un tableau, dû à M. Valser, qui permet de déceler rapidement les alcaloïdes à l'aide de quelques réactifs généraux. Mais nous ferons remarquer que les caractères des alcaloïdes ne sont pas d'une netteté absolue, et qu'il est toujours nécessaire de faire des expériences comparatives sur des animaux avec les mêmes alcaloïdes à l'état de pureté, à l'état où le commerce les fournit, et avec un extrait alcoolique obtenu au moyen des organes ou des liquides du corps. D'autre part, le médecin pourra tirer un très grand parti de certains caractères physiologiques qui sont parfaitement constatés. Ainsi, l'atropine produit une dilatation très marquée de la pupille (297), la digitaline diminue très sensiblement les battements du cœur, les alcaloïdes des strychnos déterminent la mort dans des accès tétaniques.

Alcalis volatils et odorants	colorés en violet par Au^2Cl^3, pas de réaction par HCl, + BaO^2............	*conicine.*
	— brun — coloration groseille avec HCl + BaO^2.........	*nicotine.*

Alcalis fixes,	colorés en rouge par AzO^5HO	colorés en violet par SO^3 étendu et chaud......... ; — bleu par Fe^2Cl^3.......		*morphine.*
		— bleu par SO^3 étendu et chaud......... ; rien par Fe^2Cl^3..................		*brucine.*
	coloration rouge-brique à froid ou carmin à chaud ;	se colorant en violet par SO^3HO à froid.........................		*vératrine.* *delphine.*
		ne se colorant en violet qu'à chaud........................		*narcotine.*
	coloration vert foncé............................			*codéine.*
	ne devenant ni rouges, ni verts, ni jaunes ;	colorés en violet par SO^3 étendu à chaud........................		*solanine.* *atropine.* *aconitine.*
		non colorés par SO^3HO à chaud,	pas de coloration bleue ou verdâtre par KO à chaud.	*atropine.* *aconitine.*

PIPÉRIDINE, $C^{10}H^{11}Az$.

279. On a retiré des poivres, *piper longum, piper nigrum, piper caudatum*, un corps cristallisé en prismes incolores, nommé le *pipérin*, et dont la formule est $C^{34}H^{19}AzO^6$. Ce corps est neutre. Lorsqu'on le distille avec trois fois son poids de chaux sodée, il fournit un liquide limpide, doué d'une saveur et d'une odeur poivrée, soluble dans l'eau et dans l'alcool, bouillant à 106°.

Ce corps est alcalin, il sature les acides. Il renferme un seul équivalent d'hydrogène, remplaçable par l'éthyle, le méthyle (274).

CONICINE, CICUTINE, OU CONINE.

$C^{16}H^{15}Az$.

280. Ce corps se retire de la grande ciguë, *conium maculatum*. On distille, dans une grande cornue en verre, les semences écrasées, avec une solution de potasse ou de soude, tant qu'il passe un liquide alcalin. On sature le produit distillé par de l'acide sulfurique, on enlève une huile neutre qui se sépare, on évapore au bain-marie, et on reprend le résidu par un mélange de 2 p. d'alcool et de 1 p. d'éther, qui dissout le sulfate de conicine et laisse le sulfate d'ammoniaque insoluble. On sépare l'alcool éthéré par distillation, on ajoute de la potasse au résidu et on le distille. Il passe de l'eau et de la conicine; on déshydrate celle-ci avec de la potasse et on la rectifie dans le vide ou dans un courant de gaz hydrogène.

La conicine est un liquide incolore, huileux, répandant l'odeur de la ciguë. L'eau en dissout peu, et davantage à froid qu'à chaud. Elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle bout vers 210°, et néanmoins elle répand des vapeurs à froid, car si on en approche une tige de verre imbibée d'acide chlorhydrique, il se produit des fumées blanches : ce qui montre que c'est une base forte. De plus, elle est très alcaline et elle donne des sels cristallisables.

M. H. Schiff a reproduit la conine en chauffant en vases clos vers 170° la dibutyraldine :

$$C^{16}H^{17}AzO^{2} = C^{16}H^{15}Az + H^{2}O^{2}.$$

Cette conine artificielle, qui a la plupart des caractères de la conine naturelle, n'est pas, comme cette dernière, douée du pouvoir rotatoire.

Suivant Christison, 10 centigrammes suffiraient pour donner la mort. Elle est classée parmi les narcotiques; son action est caractérisée surtout par l'arrêt des phénomènes de la respiration et la paralysie des cavités gauches du cœur.

D'après de récentes observations de M. Mourrut la conine serait beaucoup moins active qu'on ne l'avait admis : 10 centigr. de bromhydrate de conine ont une action faible sur un chat. 60 centigr. ont été donnés en plusieurs fois à un chien sans le tuer.

10 centigr. du même sel injectés à une femme de 64 ans, arthritique, ont pu être répétés plusieurs jours sans symptômes bien marqués.

Resterait à savoir si la conine elle-même produirait d'aussi faibles effets.

ALCALOIDES FIXES.

On les obtient par un des trois modes de traitement suivants.

1° Addition de chaux éteinte, de soude ou encore de carbonate alcalin à la substance lorsqu'elle contient du tannin des pectates etc. (quinquinas, noix vomique).

Le mélange est traité par déplacement dans une allonge (après avoir été desséché à l'étuve au besoin) par de l'alcool à 90°, de l'alcool amylique, ou du pétrole (295). On en emploie environ six fois le volume de la matière à traiter. On commence par imbiber la matière avec le dissolvant et on laisse macérer 12 ou 24 heures. On débouche l'allonge, et lorsque le liquide cesse de couler, on rajoute le reste peu à peu. La matière doit être grossièrement concassée de façon que le

liquide puisse passer et qu'il coule goutte à goutte ou en très mince filet.

Si on a pris l'alcool on le distille alors à consistance d'extrait; l'extrait est versé dans une capsule, étendu de 3 à 4 vol. d'eau, et saturé par l'acide sulfurique de façon que la liqueur soit faiblement acide.

2° Dans d'autres cas la matière concassée est traitée directement dans l'appareil de déplacement par l'alcool à 90° additionné de 2 °/₀ d'acide sulfurique, quelquefois par un acide organique comme l'acide tartrique (atropine, ésérine). La liqueur alcoolique est évaporée à consistance d'extrait, et additionnée comme ci-dessus de 3 à 4 vol. d'eau.

3° D'autres fois (pour la vératrine par ex.) la matière est simplement épuisée par l'alcool; l'alcool est distillé et l'extrait étendu de 3 à 4 vol. traité par l'acide sulfurique comme au 1°.

Dans ces trois cas on a une liqueur légèrement sulfurique, on la fait bouillir avec du noir animal en grains, on filtre et on fait cristalliser le sulfate. Si la liqueur est encore colorée après le traitement du noir, on la précipite par une base (ammoniaque, soude, carbonate ou bicarbonate alcalin), on lave l'alcaloïde, on le redissout à chaud dans l'eau faiblement acidulée par l'acide sulfurique, on redécolore au noir, on filtre et on fait cristalliser.

ALCALOIDES DES PAPAVÉRACÉES.

281. Les capsules du pavot (*papaver somniferum*) laissent suinter, lorsqu'on les incise, un suc laiteux qui se dessèche au bout d'un jour ou deux : ce suc épaissi constitue l'*opium*.

On distingue trois sortes principales d'opiums : l'opium de Smyrne, c'est l'opium officinal. Il se trouve en pains de 100 à 150 grammes, le plus souvent déformés et soudés les uns aux autres par suite de leur mollesse. Leur surface est parsemée de semences de rumex. Il est formé de larmes agglutinées, il est encore assez mou, et il renferme 7 à 10 pour 100 d'eau. Sa surface est brune, mais l'intérieur a une couleur fauve. Sa saveur est amère et son odeur vireuse.

On en trouve qui renferme 14 à 15 pour 100 de morphine, mais on en rencontre qui n'en fournit que 5 à 6. Le bon opium doit en contenir au minimum 10 pour 100.

L'opium de Constantinople est plus sec, et par suite en masses moins déformées que le précédent. Il se présente en pains aplatis ou irréguliers, presque toujours entourés de feuilles de pavot. Il contient 5 à 10 pour 100 de morphine.

L'opium d'Égypte est encore plus sec; il est rarement entouré de feuilles. Son odeur est faible, il ne renferme que 2 à 7 pour 100 de morphine.

On a fait des essais de préparation de l'opium dans notre pays avec le pavot blanc, le pavot pourpre et le pavot œillette. Le rendement en morphine est considérable avec cette dernière espèce (20 pour 100 et au-delà), mais le haut prix de la main d'œuvre rend peu lucrative une pareille entreprise. On ne doit employer ces opiums que pour l'extraction des alcaloïdes, et non pour faire les préparations officinales.

L'opium contient six alcaloïdes nommés plus haut (273), un acide combiné à ces alcaloïdes, nommé l'*acide méconique*, une matière neutre cristallisée, appelée la *méconine*, qui, d'après M. Berthelot, serait un alcool complexe, divers composés gommeux, résineux, et des débris végétaux.

282. **Emplois médicaux.** — L'opium est la base d'un grand nombre de médicaments; voici les principaux :

l'extrait d'opium, qui, fait dans de bonnes conditions, renferme 20 pour 100 de morphine,
le sirop d'opium,
l'extrait alcoolique d'opium,
les pilules de cynoglosse,
le cérat opiacé,
le laudanum de Sydenham,
le laudanum de Rousseau,
le vin d'opium simple,
l'extrait acétique d'opium.

D'après Soubeiran, 5 centigrammes d'*extrait d'opium* fait avec un opium contenant 10 pour 100 de morphine correspondent à

0gr.,01 de morphine,
0gr.,30 de laudanum de Sydenham,
0gr.,33 de laudanum de Rousseau,
1gr.,00 de teinture acétique d'opium,
0gr.,50 de pilules de cynoglosse,
30gr.,00 de sirop d'opium.

MORPHINE.

$C^{34}H^{19}AzO^{6},2HO = 303.$

283. On épuise 10 kilogr. d'opium par plusieurs macérations à l'eau, et on évapore les liqueurs à consistance extractive. On reprend la masse par l'eau, on filtre, on évapore à consistance sirupeuse, et on verse dans la liqueur tiède 1200 gr. de chlorure de calcium anhydre dissous dans deux fois leur poids d'eau. Il se forme un précipité complexe, renfermant des résines, des matières colorantes, du sulfate et du méconate de chaux, que l'on jette sur un filtre.

La liqueur filtrée est évaporée au bain-marie. Pendant la concentration on sépare par le filtre une nouvelle dose de méconate de chaux, et on évapore à consistance de sirop. On acidule la liqueur par une petite quantité d'acide chlorhydrique, et on abandonne la liqueur dans un endroit frais. Au bout de quelques jours elle est remplie de cristaux bruns de chlorhydrate double de morphine et de codéine souillés par un liquide noirâtre; on les égoutte, on les exprime, et on les fait redissoudre dans une quantité d'eau bouillante aussi petite que possible. Le chlorhydrate se sépare par le refroidissement en cristaux qu'on redissout de nouveau dans l'eau chaude contenant du noir animal lavé. Après une digestion vers 80° à 85° on filtre, et on concentre la liqueur, qui dépose le chlorhydrate double tout à fait blanc.

Ce sel est redissous dans l'eau bouillante et la liqueur chaude est traitée par l'ammoniaque : la codéine reste en dissolution, tandis que la morphine est précipitée. Ce dépôt est jeté sur un filtre, lavé à l'eau froide, desséché et dissous dans l'alcool bouillant : la morphine se sépare en cristaux par le refroidissement. Elle contient souvent un peu de narcotine dont on la débarrasse par un ou deux lavages à l'éther ou au chloroforme, qui la dissolvent et ne touchent pas à la morphine.

La morphine pure forme des prismes droits à base rhombe, incolores, solubles dans 500 p. d'eau bouillante, à peine solubles dans l'eau froide. Il faut 40 à 45 p. d'alcool à 90° froid pour en dissoudre 1 p.; elle est insoluble dans l'éther. La morphine en dissolution est très amère.

La morphine est à peine soluble dans l'ammoniaque, tandis qu'elle est dissoute en grande quantité par les lessives alcalines et même par l'eau de chaux.

Sous l'influence de la chaleur elle fond dans l'eau de cristallisation; celle-ci s'échappe, et l'alcaloïde se prend en cristaux.

La morphine est un agent réducteur énergique; ainsi elle sépare l'or et l'argent de leurs sels. Elle réduit l'iode des solutions d'acide iodique. Si l'on met dans un tube une solution d'amidon, puis qu'on y ajoute une solution d'acide iodique et des traces de morphine, la coloration bleue de l'iodure d'amidon apparaît.

Si l'on fait tomber de la morphine dans quelques gouttes d'une solution concentrée et peu acide d'un sel de peroxyde de fer, il se produit une belle coloration bleue qui passe au vert au bout d'un certain temps.

La morphine mouillée avec de l'acide azotique prend une coloration rouge-orangée qui devient rapidement jaune (296).

Ces quatre réactions sont caractéristiques pour la morphine.

Lorsqu'on mélange de l'iode et de la morphine à parties égales, et qu'on fait bouillir ce mélange avec de l'eau, il se forme une liqueur brune qui laisse déposer une poudre rougeâtre nommée l'*iodomorphine*.

La morphine réagit sur les alcalis fondus, et parmi les produits obtenus on trouve de la méthylamine.

Elle est attaquée par l'iodure d'éthyle à 100°. Un seul équivalent d'éthyle pénétrant dans la molécule, on doit ranger la morphine parmi les bases tertiaires.

La morphine en dissolution verdit le sirop de violettes. Elle forme des sels cristallisables qui sont précipités par les alcalis; le précipité floconneux d'abord, puis cristallin, est de la morphine.

Chlorhydrate de morphine, $C^{34}H^{19}AzO^6HCl + 6HO$. — Pour le préparer on délaye dans un peu d'eau chaude 100 p. de morphine réduite en poudre, puis on y ajoute de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau en quantité suffisante pour dissoudre l'alcaloïde. On évapore ensuite la solution au bain-marie jusqu'à cristallisation.

Ce sel se présente en aiguilles soyeuses, solubles dans 20 p. d'eau froide, très solubles dans l'alcool. C'est le sel de morphine le plus usité, il contient 76 pour 100 de morphine.

Le sulfate de morphine, $C^{34}H^{19}AzO^6,HOSO^3$, se prépare comme le sel précédent. Il en a l'aspect et les propriétés.

On a renoncé presque généralement à l'emploi de l'acétate de morphine, parce que la simple évaporation de sa dissolution le décompose. Il faut, lorsqu'on veut le dissoudre, ajouter de l'acide acétique.

La morphine et ses sels sont employés à très petites doses, comme calmants ; ce sont à dose plus forte des poisons énergiques.

APOMORPHINE.

283 *bis*. La morphine soumise à l'action prolongée de l'acide chlorhydrique concentré en tubes scellés vers 150° se transforme avec perte de H^2O^2 en un nouvel alcaloïde, l'apomorphine $C^{34}H^{17}AzO^4$. On décompose le sel par le bicarbonate de soude, et on reprend le précipité par l'éther qui ne dissout pas la morphine. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa saveur est amère. Avec le perchlorure de fer elle se teint en rose, et non pas en bleu comme la morphine; avec l'acide iodique au dixième elle se colore en rouge grenat.

A l'air elle verdit peu à peu en s'oxydant; après 24 h. elle est d'un beau vert, et elle a perdu son activité. Sa solution dans le sucre n'éprouve pas cette altération. Elle possède la remarquable propriété de provoquer des vomissements par injection sous-cutanée à la dose de 2 à 3 milligr. Elle agit de même à l'intérieur.

CODÉINE.

$C^{36}H^{21}AzO^6$ 2 HO = 317.

284. Cette base existe en dissolution dans l'ammoniaque lorsque, dans la préparation de la morphine, on a versé cet alcali dans le chlorhydrate. On évapore cette solution, qui dépose quelquefois une petite quantité de morphine, puis, quand l'excès d'ammoniaque a été chassé, on précipite la codéine par la potasse. La codéine se précipite d'abord sous forme d'une masse visqueuse, qui devient peu après pulvérulente. On la lave, on la dissout par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir la liqueur avec du noir lavé, et on précipite la codéine par la potasse. On lave de nouveau cette base avec un peu d'eau, puis on la dissout dans l'éther bouillant, enfin on ajoute un peu d'eau à ce liquide : la codéine cristallise par l'évaporation spontanée du liquide.

La codéine se sépare en cristaux volumineux du système rhombique, ces cristaux contiennent deux équivalents d'eau. Ils sont très solubles dans l'alcool et dans l'éther; ils se dissolvent dans 80 p. d'eau froide et dans 20 p. d'eau bouillante.

La codéine se sépare de ses solutions dans l'éther anhydre en octaèdres du système rhombique.

La codéine est très soluble dans l'ammoniaque, et à peu près insoluble dans la potasse. Elle donne avec le chlore, le brôme, et l'acide nitrique des produits de substitution. Elle fournit avec l'iode des cristaux rouge-rubis, dont la formule est 2 $(C^{36} H^{21} Az O^6 I^6)$.

C'est une base énergique qui bleuit le tournesol et qui forme des sels bien cristallisés aussi. Le chlorhydrate a pour formule $C^{36} H^{21} AzO^6 HCl + 4 HO$.

La codéine est employée comme calmant.

Elle se distingue facilement de la morphine, car :

1° La codéine est soluble dans l'éther et dans l'ammoniaque,

2° Elle est insoluble dans les solutions de potasse,

3° Elle ne réduit pas l'acide iodique et les persels de fer,

4° Elle ne se colore pas avec l'acide nitrique.

NARCOTINE.

$C^{44}H^{23}AzO^{14} = 413.$

285. La narcotine est cristallisée en prismes du système rhombique. Elle est à peu près insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther. Elle fond à 170° et se décompose au-dessus de 200°. L'acide nitrique étendu la transforme en divers produits d'oxydation, dont les plus importants sont la méconine, la cotarnine, et l'acide opianique.

La narcotine s'unit aux acides, mais les solutions se détruisent par l'évaporation.

La narcotine se distingue de la morphine en ce qu'elle ne réduit pas l'acide iodique et les persels de fer; de la codéine en ce qu'elle donne avec l'acide nitrique une coloration rouge de sang. En outre ce corps n'est soluble ni dans la potasse ni dans l'ammoniaque.

THÉBAINE.

$C^{38}H^{21}AzO^6.$

286. Cet alcaloïde, nommé quelquefois *paramorphine*, serait la plus toxique des bases de l'opium.

Il est cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide azotique fumant l'attaque à froid et donne un liquide jaune, qui brunit au contact des alcalis et qui dégage une vapeur alcaline. L'acide sulfurique monohydraté lui donne une teinte rouge.

PAPAVÉRINE.

$C^{40}H^{21}AzO^{8}$.

287. Ce corps est cristallisable, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillants. Il forme des sels cristallisés.

Il se colore en bleu foncé sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

NARCÉINE.

$C^{46}H^{29}AzO^{18}$.

288. Cet alcaloïde cristallise en aiguilles soyeuses insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Il forme des sels cristallisés.

La narcéine fond à 95°, et commence à se décomposer vers 110°. Elle est attaquée à froid par l'acide sulfurique monohydraté : il se produit une liqueur rouge qui verdit rapidement, surtout si on chauffe légèrement. Le meilleur moyen de distinguer la narcéine consiste à faire agir sur cette matière pulvérisée une solution d'iode. D'après M. Roussin l'expérience réussit bien avec 1 p. d'iode et 2 p. d'iodure de potassium dissous dans 10 p. d'eau. Il se produit une coloration bleue, qui disparaît au contact des alcalis et par la chaleur.

289. **Essai de l'opium.** — Pour essayer l'opium on se contente en général de doser la morphine. La méthode suivante, due à M. Guillermond, est une des plus simples.

On délaye 15 grammes de l'opium dans 4 fois leur poids d'alcool à 70°, et on jette le produit sur une toile; le marc est exprimé et traité par 50 gr d'alcool au même titre. On verse ces teintures dans un flacon bouché à l'émeri, contenant 4 grammes d'ammoniaque, et on laisse en macération pendant deux jours.

La codéine se dissout, la morphine entraînant de la narcotine se précipite. On jette le mélange sur un linge fin, on le sèche à une température peu élevée, et on le traite par de l'éther pur pour dissoudre la narcotine. L'évaporation de la solution éthérée fournit la narcotine, tandis que les cristaux non dissous par l'éther, lavés par ce dissolvant puis séchés à une température peu élevée, donnent le poids de la morphine. La solution alcoolique ammoniacale, abandonnée à l'air, fournit encore une petite quantité de morphine et de narcotine, dont on ajoute le poids aux précédents. La codéine pourrait être dosée dans la liqueur.

Le tableau suivant résume les réactions principales de ces alcaloïdes.

	EAU.	ALCOOL.	ÉTHER.	AMMONIAQUE.	POTASSE.	ACIDE NITRIQUE.	ACIDE SULFURIQUE.	ACIDE IODIQUE.
Morphine.	Très peu soluble.	Assez soluble.	A peu près insoluble.	Presque insoluble.	Soluble.	Coloration rouge orangée.	Coloré en violet à chaud par l'ac. étendu.	Réduction.
Codéine.	Soluble.	Très soluble.	Très soluble.	Soluble.	A peu près insoluble.			Ne réduit pas.
Narcotine.	Insoluble.	Soluble.	Soluble.	Insoluble.	Insoluble.	Coloration rouge sang.	Coloration jaune.	Ne réduit pas.
Thébaïne.	Insoluble.	Soluble.	Soluble.			Coloration jaune.	Coloration rouge.	
Papavérine.	Insoluble.	Soluble.	Soluble.				Coloration bleu foncé.	
Narcéine.	Un peu soluble.	Soluble.	Insoluble.				Coloration rouge qui devient verte.	

Action de l'opium sur l'économie. Poisons narcotiques. — L'opium à dose faible est un agent calmant très justement cé-

lèbre et très usité. Son emploi continué produit un état d'ivresse particulier, un sommeil agité, des hallucinations, une excitation des sens.

Le corps des mangeurs d'opium est maigre, comme desséché, leurs yeux sont vitreux, leur corps se recourbe, leur appétit diminue, et ils ne se soutiennent qu'en forçant la dose du poison qui les consume.

A dose plus forte il est toxique, et se comporte d'une façon différente des poisons étudiés plus haut. Il peut être considéré comme le type des poisons dits *narcotiques*. Il n'est pas fréquemment employé dans un but criminel, en France au moins; mais l'administration imprudente des alcaloïdes qu'on en retire, et surtout du laudanum et des autres solutions de ce corps, produit souvent des désordres graves dans l'économie et a causé un grand nombre de morts.

La morphine, la narcéine et la codéine produisent seules le sommeil; 5 centigr. de chlorhydrate de morphine en dissolution injectés dans le tissu cellulaire sous-cutané sont capables d'endormir un chien de petite taille. Le sommeil est calme, profond; l'animal est tout à fait inerte, mais la sensibilité subsiste, car si l'on pince l'animal il crie. Si alors on le soumet à l'action du chloroforme, la sensibilité disparaît.

Un animal de même taille est endormi par 5 centigr. de chlorhydrate de codéine, mais le sommeil n'est jamais aussi profond, et la sensibilité est plus grande. Au réveil, l'animal reprend aussitôt son humeur ordinaire, et il n'éprouve pas la paralysie des membres postérieurs occasionnée par la morphine.

La narcéine est le produit de l'opium le plus somnifère. L'état de l'animal pendant le sommeil et au réveil est intermédiaire entre l'état causé par la morphine et celui qu'amène la codéine.

Ces effets se retrouvent analogues chez des animaux d'espèce différente, et chez l'homme (*M. Béhier et M. Debout*).

La narcotine, la thébaïne et la papavérine n'ont pas d'action soporifique.

Il n'y a pas de relation entre la vertu soporifique et l'action toxique : la thébaïne est le principe le plus énergique de l'opium, la codéine vient après, et la morphine est moins active que la codéine, contrairement à l'opinion générale.

1 centigr. de chlorhydrate de thébaïne injecté dans les veines d'un chien en amène la mort, un animal de même taille résiste à 2 gr. de chlorhydrate de morphine : cette dose de chlorhydrate

de codéine serait toxique. On s'explique alors comment l'extrait gommeux d'opium est relativement plus actif que la morphine.

L'action convulsive des principes de l'opium est fort différente. La thébaïne est au premier rang, elle produit rapidement et énergiquement la rigidité cadavérique, tandis que la narcéine n'est nullement excitante.

Les principes de l'opium agissent donc très différemment suivant qu'on envisage leur action soporifique, toxique, ou convulsivante. Voici, d'après Cl. Bernard, le résumé de ces actions :

Énergie toxique.	*convulsive.*	*soporifique.*
Thébaïne.	Thébaïne.	Narcéine.
Codéine.	Papavérine.	Morphine.
Papavérine.	Narcotine.	Codéine.
Narcéine.	Codéine.	pas d'action.
Morphine.	Morphine.	
Narcotine.	Narcéine.	

« La thérapeutique, ajoute Cl. Bernard, offre assez de difficultés par elle-même sans qu'on vienne encore les augmenter en continuant d'employer des médicaments complexes, comme l'opium, qui n'agissent que par une résultante souvent variable. Il faut analyser les actions complexes et les réduire à des actions plus simples et exactement déterminées, sauf à les employer seules ou à les associer ensuite si cela est nécessaire. »

290. Empoisonnement par les préparations opiacées. — Les empoisonnements par les préparations opiacées et par les principes divers de l'opium se reconnaissent par la méthode générale de recherche des alcaloïdes (276). Lorsque la base ou les bases sont isolées, on les décèle par les réactifs que nous avons fait connaître à l'étude de chacune d'elles.

C'est le laudanum qui a causé le plus grand nombre d'empoisonnements. Son activité est très grande. Il possède une odeur vireuse forte, et une coloration jaune très accentuée, qui l'ont souvent fait reconnaître sur le corps, sur des habits ou sur du linge; on retrouve même l'estomac et l'intestin colorés et possédant l'odeur du laudanum si le cadavre est soumis à l'autopsie avant que la putréfaction ne se soit déclarée.

C'est un produit complexe; on reconnaîtra sa présence à celle des alcaloïdes retirés des organes ou des liquides soumis à l'expertise.

La morphine reste longtemps inaltérée, même au milieu de matières animales en putréfaction.

Si l'empoisonnement a été commis par l'opium, par le laudanum, ou par une préparation qui renferme tous les éléments de l'opium, on trouvera, outre les alcaloïdes, l'acide méconique reconnaissable à la réaction suivante : sa solution, fût-elle très diluée, se colore en rouge de sang au contact d'un sel de fer au maximum.

On a constaté des cas très rapides d'intoxication par des préparations opiacées. La mort arrive au bout d'une heure ou deux après un sommeil comateux invincible.

La forme d'empoisonnement la plus ordinaire est la suivante. Une demi-heure environ après l'ingestion, des vertiges et une vive excitation se déclarent. La peau est sèche, le pouls très fort, et une chaleur très vive, accompagnée d'une démangeaison générale, se manifeste. La sécrétion urinaire diminue.

A cet état d'excitation succède un état inverse : assoupissement, prostration, perte de la sensibilité; la face devient blême, les yeux se ferment, la peau est moite et froide, la pupille est contractée. La respiration s'embarrasse peu à peu, l'état comateux est suivi de la mort au bout de quelques heures. D'autres fois, plus rarement, la prostration diminue à la longue; une nouvelle période d'excitation se déclare, et la mort n'arrive qu'après plusieurs jours. Enfin, et il est des cas où le malade revient à la vie après plusieurs jours de prostration, de faiblesse qui ne disparaissent qu'avec difficulté.

L'autopsie des personnes empoisonnées par les narcotiques indique toujours qu'il y a eu congestion au cerveau et au poumon; on n'observe pas de paralysie comme dans la congestion cérébrale.

DES QUINQUINAS.

291. Le quinquina a été importé en Europe au commencement du dix-septième siècle, à la suite de la guérison d'une fièvre opérée par la poudre de l'écorce du quinquina sur la comtesse del Cinchon, femme du vice-roi du Pérou : de là le nom de *poudre de la comtesse,* sous lequel on connut cette matière dans l'origine. La première description d'un quinquina a été donnée par la Condamine, en 1738; c'est *le cinchona Condaminea*. Les quinquinas sont des écorces de végétaux appartenant aux rubiacées; ils forment le genre *cinchona*.

Ces arbres sont originaires des Cordillères ; ils croissent sur un territoire très restreint comme largeur, mais ayant 750 à 800 lieues de longueur, depuis Potosi jusqu'à Caracas.

Le Codex admet seulement trois quinquinas officinaux obligatoires pour les pharmaciens, savoir :

Le *quinquina gris Huanuco;*
Le *quinquina calisaya;*
Le *quinquina rouge, verruqueux ou non verruqueux.*

QUININE.

$C^{40}H^{24}Az^2O^4 = 324.$

292. Cet alcaloïde a été découvert en 1820 par Pelletier et Caventou.

On broie avec soin le quinquina, on le mêle avec 30 pour 100 de son poids de chaux préalablement éteinte, on humecte la masse et on la mélange sous des meules avec le plus grand soin en remplaçant l'eau s'il en est besoin. Le produit obtenu est alors lessivé trois ou quatre fois avec du pétrole ou avec de l'alcool amylique, qui dissolvent les alcaloïdes. Les liqueurs réunies sont agitées avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, de façon que la solution soit à peine acide. On l'agite à chaud avec du noir animal, on la filtre bouillante, et on la laisse refroidir. Le sulfate de quinine neutre formé,

$$C^{40}H^{24}Az^2O^4HOSO^3,$$

étant très peu soluble, se dépose par le refroidissement. Après vingt-quatre heures, on recueille le sulfate, on le comprime et on le redissout dans une quantité d'eau bouillante aussi faible que possible contenant quelques gouttes d'acide sulfurique. La liqueur abandonnée au refroidissement laisse déposer des cristaux qu'on dessèche vers 35°. Les eaux mères sont traitées par de l'ammoniaque ou du carbonate de soude, qui précipite une certaine quantité d'alcaloïde. On lave le dépôt avec un peu d'eau, on le redissout dans de l'acide sulfurique étendu, on fait bouillir la solution avec du noir animal lavé, et on laisse refroidir. Une nouvelle dose de sulfate de quinine cristallise. Les eaux mères contiennent du sulfate de cinchonine. On dissout ce sulfate dans trente fois son poids d'eau bouillante, on laisse refroidir, et on verse dans la solution un léger excès d'ammoniaque. La cinchonine précipitée est recueillie sur un filtre et lavée avec de

l'eau tiède tant que la liqueur qui coule donne avec les sels de baryte un précipité blanc, insoluble dans les acides, puis elle est desséchée vers 30° à 40°

La quinine est blanche, amorphe, très friable. On peut l'obtenir cristallisée en versant un excès d'ammoniaque dans une solution étendue de sulfate de quinine, et en abandonnant la liqueur au repos; la quinine ainsi préparée renferme six équivalents d'eau.

Cette quinine cristallisée fond à 120°, et perd cette eau; le liquide fondu abandonné au refroidissement se solidifie sous forme d'une résine.

Regnauld a repris la solubilité de la quinine pour laquelle on avait des nombres très contradictoires.

Elle exige	20,24	parties d'eau	à	15°
—	7,60	—	—	100°
—	1,13	—	d'alcool anhydre à	15°
—	1,93	—	de chloroforme	—
—	22,63	—	d'éther	—

Une solution à $\frac{1}{2000}$ est amère et se colore. Ses solutions sont amères et *lévogyres*.

Chauffée sur une lame de platine, la quinine se boursoufle, et brûle en laissant un dépôt de charbon.

La quinine chauffée avec de la potasse produit de l'hydrogène et de la quinoléine. Elle fournit une combinaison brune lorsqu'on la triture avec de l'iode.

Elle est attaquée par les iodures d'alcool; ainsi elle fournit avec l'iodure d'éthyle le composé.

$$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}(C^{2}H^{3})I.$$

Pour la reconnaître on se sert des réactions suivantes. On la sature par de l'acide sulfurique très dilué, on ajoute à la liqueur de l'eau de chlore, puis on y mélange un excès d'ammoniaque: le produit se colore en vert. En remplaçant l'ammoniaque par du prussiate jaune de potasse en poudre on obtient une coloration rose, puis rouge foncé.

La quinine possède une réaction basique; elle forme avec les acides des sels cristallisables, desquels les alcalis précipitent la quinine. C'est une base qui sature deux équivalents d'acide monobasique. Cette base et ses sels sont fluorescents. Son pouvoir fluorescent devient 25 fois plus énergique en présence de l'acide sulfurique en excès. Grâce à cette fluores-

cence, on arrive à reconnaître la quinine dans une solution qui n'en contient que 1/500000

Ce moyen, qui est spécial à la quinine, l'emporte sur l'emploi de l'iodure de mercure et de potassium qui ne donne dans ces circonstances qu'une opalescence très légère, laquelle, d'ailleurs, pourrait être donnée par tout autre alcaloïde.

293. Sulfates de quinine. — On en connaît deux; celui qui nous a servi à préparer la quinine, et dont nous avons fait connaître en détail la préparation, est le sulfate basique, dit souvent neutre. Sa formule est.

$$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}HSO^{4} + 7HO = 436.$$

Ce sel contient 74,3 pour 100 de quinine.

Il se présente en aiguilles soyeuses très légères, du système klinorhombique, qui s'effleurissent dans l'air sec en perdant de l'eau.

Il se dissout dans 30 p. d'eau bouillante et dans 740 p. d'eau froide, dans 60 p. d'alcool absolu froid. Il est à peu près insoluble dans l'éther. Ses solutions sont très amères. Il devient phosphorescent par la chaleur, puis il fond. Chauffé à l'air, il brûle en laissant un résidu charbonneux, que l'air finit par brûler entièrement.

Lorsqu'on l'additionne d'eau acidulée par l'acide sulfurique, il se dissout rapidement en donnant un autre sulfate, qu'on appelle le sulfate acide et qui a pour formule,

$$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}H^{2}S^{2}O^{8} + 14HO.$$

C'est en raison de la faible solubilité du sel précédent et de la grande solubilité de celui-ci que nous avons insisté sur la nécessité de ne pas employer d'acide sulfurique en excès dans la préparation de la quinine.

Ce sel se dissout en effet dans 11 p. d'eau à 12°, et dans 9 p. d'eau à 18°. Il est en petites aiguilles fusibles vers 100°. Le sulfate de quinine chauffé à 130° pendant quelques heures avec de l'eau acidulée se transforme en sulfate d'une base isomère dextrogyre, appelée la *quinicine*, qu'on dit fébrifuge.

Le sulfate de quinine médicinal contient toujours du sulfate de cinchonine, et on ne le considère pas comme fraudé lorsqu'il en renferme moins de 3,5 pour 100, parce que ce sel provient de la préparation elle-même. La cinchonine n'ayant pas d'emploi, on en ajoute souvent au sulfate de quinine. Pour reconnaître cette fraude on pèse 0^{gr},5 du sel, on y ajoute 5 gr. d'éther, on

agite et on verse dans le mélange 1gr,5 de solution concentrée d'ammoniaque.

S'il n'y a pas de cinchonine, on obtient deux liquides superposés, limpides. S'il y a de la cinchonine, elle se sépare au-dessus de la solution d'ammoniaque : le bon sulfate de quinine du commerce ne doit en donner qu'une couche très mince. On peut d'ailleurs évaluer la quinine directement en décantant la solution éthérée et en pesant le résidu après évaporation. On vérifiera ce résultat en remplaçant l'éther dans un autre essai par du chloroforme, qui dissout les deux bases ; l'évaporation de ce liquide fournit le poids de la quinine et de la cinchonine réunies.

Quelquefois le sulfate de quinine renferme du sulfate de quinidine; cette base est précipitée, avec la cinchonine, par l'éther. On démontrerait sa présence en dissolvant 1gr. de sulfate dans 30 gr. d'eau bouillante et en y versant de l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de quinidine, qui est le seul oxalate soluble de ces bases, restera en dissolution, et alors en filtrant la liqueur on obtiendra une solution amère, de laquelle la quinidine pourra être précipitée par l'ammoniaque.

Pour reconnaître le sulfate de quinine fraudé par du sulfate de chaux ou par une substance minérale on chauffera la matière au rouge sur une lame de platine; on aura un résidu blanc.

Le sulfate de quinine doit se dissoudre dans l'alcool à 88c. S'il se dissout dans l'eau, mais ne se dissout pas dans 60 p. d'alcool à 56c, il pourra renfermer de la gomme.

S'il est falsifié par de la fécule, de l'amidon, des corps gras, il n'est pas entièrement soluble dans l'eau.

Quand il contient du sucre, il brûle en dégageant l'odeur du caramel, et il noircit au contact de l'acide sulfurique.

Le sulfate de quinine additionné de salicine est coloré en rouge par l'acide sulfurique.

Le sulfate de quinine est employé surtout dans les fièvres intermittentes, à la dose de 25 à 50 centigrammes. Si la fièvre est rebelle, la dose peut dépasser 1 à 2 grammes. On l'administre aussi dans les fièvres typhoïdes au début, dans la goutte et le rhumatisme articulaire.

On l'emploie soit en solution dans l'eau acidulée, soit à l'état de pilules, de tablettes, etc.

On emploie quelquefois aujourd'hui les deux bromhydrates de quinine et le tannate de quinine.

Ce dernier se prépare en versant du tannin de la noix de galle

dans de l'acétate de quinine jusqu'à redissolution du précipité de tannate de quinine.

On neutralise cette solution par le bicarbonate de soude qui précipite tout le tannate de quinine qu'on lave et qu'on sèche.

Ce composé est blanc, amorphe, il contient 20,6 p. 100 de quinine. 20,000 p. d'eau n'en dissolvent pas 1 p.

CINCHONINE.

$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2}$.

294. La cinchonine ne diffère de la quinine qu'en ce qu'elle renferme 2 équiv. d'oxygène de moins. On n'est pas parvenu à la transformer en quinine M. Caventou fils a obtenu l'oxycinchonine, isomère de la quinine.

On peut la préparer comme la quinine, mais il faut faire usage du *quinquina gris Huanuco*. La cinchonine se sépare en cristaux par l'évaporation de l'alcool avec lequel on lave le précipité calcaire, et même lorsqu'on prépare la quinine on aperçoit souvent des cristaux de cinchonine dans le résidu de la distillation de l'alcool. On recueille les cristaux de cinchonine, on les égoutte, et on évapore la liqueur qui en fournit encore. Cette deuxième eau mère est alors sursaturée par l'acide sulfurique et évaporée légèrement.

Les premiers cristaux sont du sulfate de quinine, qui est moins soluble que le sulfate de cinchonine. Lorsqu'on n'a plus qu'une eau mère très concentrée, on y précipite la cinchonine par l'ammoniaque, et pour la débarrasser de la quinine, on la lave avec de l'éther. La quinine se dissout, et la cinchonine reste insoluble.

La cinchonine a été découverte par Pelletier et Caventou. Elle forme des prismes brillants, incolores, insolubles dans l'eau froide, l'éther, solubles dans 2500 p. d'eau bouillante; il faut 30 p. d'alcool à 90° bouillant et 40 p. de chloroforme pour la dissoudre. Ses solutions sont très amères et *dextrogyres*.

La cinchonine fond vers 165°; elle est susceptible de distiller en grande partie lorsqu'on la chauffe plus fortement, et la sublimation est complète dans un courant d'azote ou d'hydrogène.

Elle fournit avec le chlore et le brome de la cinchonine bichlorée et bibromée. Avec l'iode on obtient un corps jaune cristallisé, $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2}I$.

Chauffée avec de la potasse fondue, elle produit de la quinoléine.

La cinchonine a une réaction alcaline, et elle s'unit aux acides en donnant des sels cristallisables correspondant aux sels de quinine. Ces sels sont généralement plus solubles que ceux de quinine.

Le sulfate de cinchonine chauffé vers 130° fournit le sulfate d'un alcaloïde isomérique, la *cinchonicine*.

La cinchonine est employée comme fébrifuge en Hollande et dans quelques autres pays; mais son action fébrifuge est beaucoup moindre que celle de la quinine.

Quinoïdine. — La quinidine est une base qu'on extrait des dernières eaux mères du sulfate de quinine lorsqu'on les précipite par le carbonate de soude. Elle est souvent mélangée à un autre alcali, la cinchonidine, et c'est ce mélange renfermant surtout de la quinidine qu'on appelle *quinoïdine* dans le commerce. La quinidine est isomère avec la quinine, elle fond à 160°. Elle est fort peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool bouillant, et peu soluble dans l'éther. Ses solutions sont dextrogyres. Elle est fébrifuge. Elle donne avec le chlore et l'ammoniaque les réactions de la quinine, et elle forme des sels correspondants.

La quinoïdine renferme, avons-nous dit, un isomère de la cinchonine, la cinchonidine. Ce corps est cristallisé, fusible vers 150°, à peu près insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'éther et le chloroforme; l'alcool bouillant est son meilleur dissolvant.

Aricine. — On a découvert un autre alcaloïde, l'*aricine* ou la *cinchovatine*, $C^{46}H^{26}Az^2O^8$, dans le quinquina Jaën et dans un quinquina d'Arica. — L'aricine est cristallisable, soluble dans l'alcool, amère, fusible à 188°, susceptible de former des sels cristallisables.

Essai de quinquina. — Nous conseillons ce procédé dû à M. Carles en insistant sur ce point qu'il doit être minutieusement suivi.

On réduit en poudre fine et on tamise sans résidu un échantillon. On en prélève 20 gr. que l'on mêle intimement dans un mortier avec 8 gr. de chaux éteinte délayée dans 35 gr. d'eau.

Ce mélange étendu sur une assiette, est desséché à l'air libre en été, ou sur un bain-marie. Dès qu'il a perdu l'humidité visible, on écrase les grumeaux, on le tasse dans une allonge sur du coton ou de la charpie, et on y verse du chloroforme de façon à bien imbiber. On laisse égoutter, et on rajoute une nouvelle dose de chloroforme : si on opère bien, 150 gr. doivent suffire.

On distille ce chloroforme à sec au bain-marie. S'il y a surtout de la quinine le résidu est mou; si la cinchonine domine il est sec, cristallin.

Si on ne craint pas de perdre le chloroforme on évapore dans une capsule.

On malaxe le résidu trois fois avec de l'acide sulfurique au dixième : 12^{cc} peuvent suffire. On jette ces liquides sur un tout petit filtre mouillé, en recueillant dans une capsule.

On lave deux fois le filtre à l'eau tiède. Ces 20 à 25^{cc} sont portés à l'ébullition et additionnés d'ammoniaque, de façon que la liqueur soit à peine acide.

Pour cela on emploie de l'ammoniaque au 10°, et on termine dès que le papier bleu commence à virer. Le sulfate de quinine, qui est insoluble dans le sulfate d'ammoniaque se précipite, ordinairement sous forme d'un gâteau. Après refroidissement on jette sur un tout petit filtre qu'on égoutte bien. On déplace l'eau mère par quelques centimètres cubes (2 à 5^{cc}) ; on comprime avec le doigt, on sépare aussitôt du filtre le dépôt : ce qui se fait très bien en repliant le filtre, on le sèche à 100° dans une petite capsule, on le pèse et on ajoute les 12 p. 100 d'eau que la dessiccation a enlevés au sulfate de quinine.

Les autres alcaloïdes restent dans l'eau mère.

ALCALOIDES DES STRYCHNOS.

Les deux principaux sont la strychnine et la brucine. M. Desnoix a retiré de la noix vomique un autre alcaloïde, qu'il a nommé l'igasurine; mais, suivant M. Schutzenberger, ce corps serait un mélange de plusieurs bases. On extrait ces alcaloïdes de la noix vomique, graine du *strychnos nux vomica ;* de la fève de saint Ignace, graine du *strychnos Ignatii,* qui contient surtout de la strychnine; du bois de Couleuvre, racine du *strychnos colubrina ;* de l'*upas tieuté,* matière toxique des flèches indiennes, retiré du *strychnos tieuté;* de la fausse angusture, écorce du *strychnos nux vomica,* qui renferme surtout de la brucine.

STRYCHNINE.

$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$.

295. La noix vomique ramollie à l'eau bouillante est additionnée de 25 p. 100 de chaux éteinte. Les grumeaux sont broyés et lessivés 3 ou 4 fois avec de l'alcool amylique. Les liqueurs sont

agitées avec de l'acide sulfurique dilué. La liqueur est précipitée par l'ammoniaque, et les deux bases précipitées, strychnine et brucine, sont séparées par l'alcool faible qui ne dissout presque pas de la première.

On pourrait employer aussi la benzine qui à froid ne dissout presque pas de strychnine.

La strychnine se présente en octaèdres ou en prismes du système rhombique, incolores et doués d'une grande amertume. Cette matière est à peu près insoluble dans l'eau et dans l'éther. Elle se dissout dans 25 p. d'alcool ordinaire.

La strychnine chauffée avec de la potasse fournit une petite quantité de quinoléine. L'iodure d'éthyle donne avec cette base le composé

$$C^{42}H^{22}(C^4H^5)Az^2O^4I.$$

Le chlore gazeux produit un trouble blanc dans une solution même étendue de cet alcaloïde, et la liqueur devient acide. Cette réaction est caractéristique ; il se forme dans ce cas des produits de substitution. Le brome donne aussi des dérivés par substitution. L'iode s'ajoute à la molécule.

La strychnine se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et donne une liqueur incolore qui devient bleu foncé au contact du bichromate de potasse ou du bioxyde de plomb. La teinte vire rapidement au jaune en passant par le rouge.

La strychnine ne se colore au contact de l'acide nitrique que si elle renferme de la brucine, et il ne faut que des traces de cette dernière.

La strychnine forme avec les acides des sels cristallisables. L'azotate $C^{42}H^{22}Az^2O^4HO, AzO^5$ est en aiguilles fines, très solubles dans l'eau chaude.

Les sels de strychnine sont employés quelquefois dans certains cas de paralysie, mais c'est un médicament des plus dangereux : 2 à 3 centigrammes peuvent amener la mort.

Empoisonnement par la strychnine. — La strychnine libre a servi dans ces temps derniers à commettre des empoisonnements. La noix vomique, l'écorce de fausse angusture, l'upas tieuté, qui ont été souvent employés pour commettre des crimes, agissent par la strychnine qu'ils renferment.

La strychnine peut être considérée comme le type d'une classe de poisons appelés *névrosthéniques*, parce qu'ils agissent sur le système nerveux. Son action est prompte, soudaine même, et dans ce cas la mort est précédée de violentes convulsions.

Lorsque la mort n'est pas soudaine, on observe de l'agitation, des vertiges, des contractions spasmodiques, des phénomènes d'agitation cérébrale interrompus par des périodes de calme, une activité respiratoire très grande. Les convulsions deviennent peu à peu plus fortes et plus violentes, le délire ne cesse bientôt plus, et la mort est la terminaison ordinaire. Dans le cas où elle est évitée, le système nerveux ne se remet qu'au bout d'un temps extrêmement long.

Dans le cas de la strychnine, les muscles se roidissent avec violence, le corps devient rigide et se renverse en arrière; puis survient une période de rémission bientôt suivie d'un second accès plus violent, qui est rarement le dernier. Ces accès durent trois à quatre minutes; ils sont séparés par un temps de calme qui, de 7 à 15 minutes au début, se réduit à quelques instants. Les accès deviennent de plus en plus violents, et la mort a lieu brusquement.

Quelquefois la violence et la fréquence des accès décroissent et la guérison arrive à la longue.

L'absorption des sels de strychnine est très rapide. L'action de l'upas tieuté des flèches des Indiens se déclare au bout de 2 minutes quelquefois. L'absorption a lieu par l'estomac, par la peau et par les membranes muqueuses.

On ne connaît pas de contre-poison certain de la strychnine.

On administre du tannin, la teinture d'iode (275). Le mieux est de provoquer d'abondants vomissements.

Le cadavre des animaux qui ont succombé à l'action de la strychnine présente une rigidité très forte, qui persiste pendant un temps très long. Le cadavre des personnes empoisonnées a une teinte violacée.

La recherche de la strychnine peut s'opérer par la méthode générale indiquée plus haut (276). Le travail de l'expert est facilité par ce fait que l'alcaloïde n'éprouve pas d'altération au milieu d'organes et de liquides à l'état de putréfaction.

Pour reconnaître la strychnine dans la substance séparée des matières organiques, on en met quelques milligrammes sur une soucoupe et on les mouille avec une goutte ou deux d'acide sulfurique concentré; le mélange reste incolore si la strychnine est bien pure, il prend une teinte brune si l'alcaloïde n'est pas absolument pur. On y ajoute alors une très petite quantité de bichromate de potasse ou de bioxyde de plomb : il se produit aussitôt une teinte bleu violacé avec le premier réactif, bleue avec le second. Si l'on ajoute de l'eau, la liqueur passe au jaune

peu coloré ou se décolore. Il est donc important d'agir sur la strychnine solide et de ne pas se servir d'acide étendu. La réaction réussit bien avec un sel solide de strychnine autre que le chlorhydrate. Avec ce dernier sel il se dégage du chlore, qui modifie la réaction; la coloration bleue s'altère peu à peu, et devient successivement violette, rouge, puis jaune au bout d'une heure environ.

BRUCINE.

$C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8},8HO = 466.$

296. Les liquides alcooliques desquels s'est séparée la strychnine sont saturés par l'acide oxalique, et évaporés. Les cristaux d'oxalate de brucine qui se forment sont lavés à l'alcool à 95° et redissous dans l'eau. La liqueur est décomposée par la chaux; le précipité est recueilli, séché, et dissous dans l'alcool bouillant. La brucine se sépare de la liqueur en cristaux qu'on purifie par deux autres cristallisations.

La brucine forme des gros prismes du système klinorhombique, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, se dissolvant dans 850 p. d'eau froide et dans 500 p. d'eau bouillante.

L'acide sulfurique concentré colore la brucine en rose, puis en vert. L'acide nitrique la colore en rouge, puis si l'on chauffe il se dégage de l'éther azoteux, de l'esprit de bois et de l'acide carbonique.

La brucine est beaucoup moins toxique que la strychnine.

On l'en distingue surtout par l'acide azotique concentré. Il se produit une teinte rouge, qui passe au violet sous l'influence du protochlorure d'étain : cette dernière coloration ne se forme pas avec la morphine (283).

La brucine forme des sels cristallisables, qui prennent la même coloration sous l'influence de l'acide azotique.

Curarine. — On a retiré des flèches des Indiens habitant les bords de l'Amazone et de l'Orénoque une matière brune et résineuse, de laquelle on a extrait des cristaux d'une substance dont l'action toxique est foudroyante. M. Preyer, à qui l'on doit cette découverte, lui attribue la formule $C^{20}H^{15}$ Az et l'a nommée *curarine*. Les Indiens de la Guyane hollandaise enduisent leurs flèches de deux autres matières non moins dangereuses l'*urari* et le *tikunas*. Ces trois substances paralysent l'action des muscles en tuant les nerfs moteurs (*M. Cl. Bernard*).

POISONS DRASTIQUES.

La racine de l'ellébore blanc, *veratrum album*, et la cévadille, fournissent au moins trois alcaloïdes : la *vératrine* $C^{74}H^{53}AzO^{22}$? non cristallisée, qui donne à la saponification de l'acide vératrique et une base, la vérine ; la *cévadine*, $C^{64}H^{49}AzO^{18}$, que la saponification dédouble en acide cévadique et en une base, la vérine ; la *cévadillené*, $C^{68}H^{53}AzO^{16}$ qui donne aussi de l'acide cévadique à la saponification.

Les graines du colchique, *colchicum autumnale*, fournissent un alcaloïde, $C^{46}H^{31}AzO^{22}$, cristallisable en aiguilles amères, solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fournit avec l'acide azotique concentré une coloration violette, devenant bleue, puis jaune. Il donne avec l'acide sulfurique concentré une liqueur violacée ou brune.

Ces substances sont placées parmi les poisons corrosifs, parce qu'elles produisent une action irritante très marquée sur les voies digestives.

On range, au point de vue physiologique, ces corps, ainsi que les végétaux qui les fournissent, à côté de l'euphorbe, du croton tiglium et des végétaux qui produisent des effets purgatifs violents, et on en fait un groupe spécial des poisons irritants qu'on appelle poisons *drastiques*.

ALCALOIDES DES SOLANÉES VIREUSES.

297. La belladone, *atropa belladona*, et la pomme épineuse, *datura stramonium*, fournissent suivant les uns un même alcaloïde, nommé l'*atropine* ou la *daturine*, dont la formule est

$$C^{34}H^{23}AzO^{6}.$$

Suivant d'autres ces alcaloïdes seraient différents (voyez préparation 280. 2°).

Cette substance forme des aiguilles fines, fusibles vers 90°, se sublimant en partie vers 135°.

Elle est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffée avec un réactif oxydant, tel que le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, elle dégage de l'essence d'amandes amères reconnaissable à son odeur, et il se sublime des cris-

taux d'acide benzoïque. Avec l'acide sulfurique on obtient une coloration violette dégageant une odeur suave analogue à celle de la rose.

Il est rare qu'on ait à constater des empoisonnements par l'atropine, mais les baies de belladone en produisent fréquemment.

La jusquiame noire, *hyosyamus niger*, fournit des aiguilles soyeuses qui ont beaucoup de ressemblance avec l'atropine, mais qui paraissent agir moins énergiquement que l'atropine (*hyosciamine*). Son action se porte sur les nerfs, et non sur les muscles. Elle dilate moins les pupilles, elle produit un délire sombre.

La belladone et l'atropine, le datura, la jusquiame et l'hyosciamine, et, en général, les solanées vireuses doivent être rangées parmi les poisons *stupéfiants* (209).

L'empoisonnement par la belladone et par la plupart des solanées vireuses est caractérisé par une dilatation énorme de la pupille, et par un trouble tel dans les phénomènes de la vision que la vue s'obscurcit et se perd. Le malade est pris de vertiges, d'hallucinations suivies d'un délire bruyant, et de convulsions. La face est congestionnée, la respiration pénible, la peau se recouvre souvent d'une éruption pareille à celle de la rougeole.

On ne connait pas de contre-poison à ces matières; l'infusion de café non torréfié, de thé ou d'une autre substance astringente, est recommandée. Le plus certain est l'emploi rapide et énergique de vomitifs et de purgatifs.

Les caractères de ces alcaloïdes sont à peine connus; aussi ne peut-on pas indiquer dans l'état de la science des réactifs qui permettent de décéler ces matières d'une façon certaine.

Le meilleur moyen que l'expert puisse employer pour s'éclairer sur la nature des poisons des solanées et des autres végétaux dont le principe actif est encore peu caractérisé consiste à faire sur des animaux des recherches physiologiques avec ces végétaux ou avec les principes retirés de ces végétaux qu'on trouve dans le commerce.

M. Desfosse a retiré de la douce-amère, *solanum dulcamara*, des baies de morelle, *solanum nigrum*, et des tiges de pommes de terre étiolées, *solanum tuberosum*, une matière nommée la *solanine*, $C^{86}H^{71}AzO^{32}$. Ce corps est en aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool, fusibles vers 230°. Sa solution est un peu amère. Elle se combine aux acides et forme des sels. Sous l'influence de l'ébullition avec les acides elle fournit une base plus énergique (*solanidine*) et de la glucose.

Aconitine. On a retiré depuis longtemps de l'aconit napel, *aconitum napellus*, une poudre incolore, amorphe, amère, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et pour ainsi dire insoluble dans l'eau.

Ce corps fond vers 120°. Il est alcalin. C'est un agent toxique d'une grande énergie.

M. Duquesnel a retiré de l'aconit napel un alcaloïde cristallisé dont la formule est $C^{54}H^{40}AzO^{2}$.

On épuise la racine d'aconit pulvérisée avec de l'alcool très fort additionné de $\frac{1}{100}$ d'acide tartrique. On distille la liqueur au-dessous de 60° à l'abri de l'air, et on ajoute de l'eau à l'extrait pour séparer divers corps gras ou résineux. La solution aqueuse est agitée avec de l'ether qui enlève aussi des matières colorantes, puis sursaturée par du bicarbonate de soude. Enfin un nouveau traitement à l'éther enlève l'alcaloïde qui cristallise par la concentration de la liqueur éthérée à laquelle on a ajouté de l'essence de pétrole.

Ce corps, insoluble dans l'eau et dans les huiles de pétrole, se dissout dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. Il est légèrement alcalin et fournit par l'action directe des acides des sels facilement cristallisables.

La plus petite quantité de cet alcaloïde produit sur la langue, comme les préparations de l'aconit, une sensation de fourmillement caracteristique. Ce corps est un poison d'une violence extrême, dont l'action physiologique est analogue à celle de la curarine; elle détruit d'abord le pouvoir moteur des nerfs.

M. Wright dit que l'aconitine ainsi préparée n'est pas pure ; que l'éther en sépare une base inerte (picraconitine) incristallisable, et qu'alors l'aconitine a pour formule $C^{66}H^{43}AzO^{24}$.

L'aconitine s'attaquerait aussi par les alcalis et se dédoublerait en acide benzoïque et en une base amorphe l'*aconine*.

L'*aconitum ferox* renfermerait une base différente, la *pseudoaconitine*, très active, dont la formule est $C^{72}H^{49}AzO^{24}$. Cette base offre avec les alcalis des dédoublements très intéressants. Elle donne de l'acide diméthylprotocatéchique et de la pseudo-aconine :

$$C^{72}H^{49}AzO^{24} + H^{2}O^{2} = C^{18}H^{10}O^{8} + C^{54}H^{41}AzO^{18}.$$

L'aconitine agirait spécialement sur le cœur et la pseudoaconitine sur les mouvements respiratoires.

ÉSERINE.

Cet alcaloïde se retire de la fève de Calabar (280. 2°).

L'éserine est peu soluble dans l'eau et facilement soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther. Chauffée avec l'ammoniaque au bain-marie, elle donne par évaporation à l'air une belle couleur bleue. Elle se colore en rouge avec la potasse au centième. Elle a la propriété de contracter fortement la pupille.

On emploie le bromhydrate et le sulfate neutre.

PILOCARPINE.

Elle se retire des feuilles et de l'écorce du Jaborandi, *Pilocarpus pinnatus* (rutacées). On l'obtient par le procédé décrit (280. 2°).

C'est une matière molle, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Elle est dextrogyre.[1]

Elle produit une salivation énergique.

DIGITALINE.

298. Cette substance a été retirée à l'état amorphe, par MM. Homolle et Quévenne, de la digitale pourprée.

En 1871 M. Nativelle est parvenu à préparer la digitaline cristallisée.

Le traitement extrêmement compliqué repose sur le mode indiqué (280. 2°). Seulement on commence par précipiter la digitaline par l'acétate de plomb neutre pour séparer beaucoup de matières étrangères, et c'est ce précipité qu'on épuise par l'alcool. Il faut plusieurs traitements à l'alcool, au noir, à l'acétate de plomb, à l'éther, au chloroforme.

1 kil. de digitale en donne à peine 1 gr. Elle se présente en aiguilles courtes, blanches, légères, à peine solubles dans l'eau et dans l'éther. L'alcool à 90° la dissout bien. Son meilleur dissolvant est le chloroforme.

La digitaline a une saveur très amère. Lorsqu'on mouille la digitaline avec de l'acide sulfurique concentré et qu'on expose ce mélange aux vapeurs de brome, il se colore de teintes violacées diverses suivant les proportions. L'acide chlorhydrique concentré la colore en vert émeraude d'une extrême intensité.

Un quart de milligramme suffit pour produire les effets ordinaires de la digitaline. Un milligramme amène au bout de

trois, quatre ou cinq jours une action marquée sur la circulation. Les battements du cœur deviennent plus lents, plus réguliers, plus énergiques; 3 milligrammes donnés dans les 24 heures pourraient avoir les effets les plus dangereux; c'est donc un violent poison. Il est à désirer que cette matière cristalline, et par conséquent toujours identique, soit substituée par les médecins à ces digitalines amorphes dont les caractères et l'efficacité varient dans de grandes limites. M. Tardieu place la digitaline parmi les poisons hyposthénisants (95). La digitaline produit souvent des empoisonnements par imprudence.

L'*upas antiar* poison sagittaire des Indiens, provenant de l'*antiaris toxicaria* (artocarpées) et le *tanguin* (plante de Madagascar) agissent sur le cœur comme la digitaline.

ALCALIS DU GRENADIER.

M. Tanret a isolé de l'écorce du grenadier quatre alcaloïdes. Deux sont déplacés de leurs sels par le bicarbonate de soude et deux ne le sont pas. Des deux premiers l'un est liquide et dextrogyre : c'est la *pellétiérine;* l'autre cristallisé est inactif.

La pellétiérine est un alcali puissant qui est volatil. Elle répand des fumées en présence de l'acide chlorhydrique; sa formule est $C^{16}H^{15}AzO^{2}$.

L'alcaloïde cristallisé a pour formule $C^{18}H^{15}AzO^{2}$, 4HO.

Ils donnent des sels cristallisés.

Les deux autres ne sont pas déplacés par le bicarbonate: l'un est inactif, l'autre lévogyre.

L'indication du mode d'extraction de ces quatre corps est instructive (280. 1°).

L'écorce, traitée par un lait de chaux, est agitée avec du chloroforme, et celui-ci avec un acide étendu jusqu'à neutralisation exacte. La solution saline a une action variable sur la lumière polarisée. Elle est agitée avec un excès de bicarbonate de soude et saturée d'acide carbonique. On agite avec du chloroforme puis de l'acide sulfurique étendu; cette liqueur contient les deux premiers alcaloïdes qui se séparent sans trop de difficultés, l'un étant solide et l'autre liquide.

Pour avoir les seconds on traite par la soude la liqueur soumise au bicarbonate de soude, et on soumet la solution au même traitement que ci-dessus. La solution sulfurique qui est lévogyre contient deux sulfates qu'on sépare par leur inégale solubilité dans l'eau.

La pellétiérine parait être le principe tœnicide du grenadier.

EMÉTINE.

299. Ce corps s'extrait de la racine d'ipécacuanha, *cephælis ipecacuanha*, il existe aussi dans le *richardsonia brasiliensis*, dans le *phsychtria emetica* et dans la racine de *cainca* (rubiacées). Ces matières, reduites en poudre fine, sont traitees par de l'alcool concentré, puis l'alcool est distillé. L'extrait est délayé dans cinq fois son poids d'eau, et la liqueur est filtrée. On ajoute à la liqueur 2 pour 100 de potasse caustique, et on l'agite avec du chloroforme. On décante le chloroforme et on le distille : l'emétine cristallise. On la fait dissoudre dans l'acide sulfurique dilué, et on en précipite l'emétine par l'ammoniaque. Ce corps est amorphe et jaunâtre, fusible vers 50°. Il est soluble dans l'eau froide, et surtout dans l'eau bouillante, et dans l'alcool; ses solutions sont un peu amères. C'est une base très faible, ses sels sont incristallisables.

Quelques centigrammes suffisent pour provoquer le vomissement.

CANTHARIDES.

300. L'empoisonnement par les cantharides est assez fréquent. M. Tardieu range cette matière parmi les poisons névrosthéniques (295). Elle agit sur le système nerveux avec violence. Elle produit aussi une inflammation très forte de l'estomac, des intestins, des reins et de la vessie; on trouve dans ces divers organes la membrane muqueuse dénudée en divers points et recouverte d'ecchymoses.

Cet empoisonnement est caractérisé surtout par la surexcitation des organes sexuels. On ne connaît pas de bon procédé chimique pour la recherche de la matière toxique des cantharides. Quelque soin que l'on ait mis à les pulvériser, il reste toujours des débris d'écailles d'un vert mordoré que M. Poumet a pu découvrir dans l'intestin de cadavres inhumés depuis plusieurs mois.

CHAMPIGNONS.

L'empoisonnement par les champignons ne peut être décelé par des réactions chimiques : les principes toxiques de ces végétaux sont encore inconnus.

L'examen attentif des aliments, des matières vomies, du tube digestif peut surtout éclairer l'expert. Celui-ci doit en outre comparer les effets produits à ceux que donnent des essais physiologiques entrepris sur des animaux avec les matières que l'on suppose avoir servi à commettre l'empoisonnement.

CAFÉINE OU THÉINE.

$C^{16}H^{10}Az^4O^4, 2HO$.

On verse sur le thé deux parties d'eau bouillante et on laisse macérer au bain-marie cinq minutes. La poudre humide introduite dans un appareil à déplacement est épuisée par le chloroforme.

Le chloroforme est évaporé et le résidu traité par l'eau bouillante. Le liquide filtré est traité par un peu de noir lavé et évaporé à cristallisation.

La caféine est en aiguilles fines, fusibles à 178° et volatiles. Peu soluble dans l'éther et dans l'eau froide, elle se dissout très bien dans l'alcool et dans l'eau bouillante. Ses solutions sont un peu amères.

Par ébullition avec la potasse, la caféine dégage de la méthylamine. Elle forme des sels cristallisés avec l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. C'est de la théobromine méthylée.

Pour la reconnaître, on la chauffe avec de l'acide azotique fumant : il se produit une liqueur brune. Si on l'évapore à sec, et qu'on verse de l'ammoniaque sur le résidu, on obtient une coloration pourpre.

THÉOBROMINE.

On retire du cacao, *theobroma cacao*, une substance en cristaux microscopiques, volatile vers 295°, soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, donnant des sels décomposables par l'eau, et que l'on a nommée la *théobromine*. Sa formule est $C^{14}H^8Az^4O^4$.

PICROTOXINE $C^{10}H^6O^4$.

La coque du Levant est une substance amère et toxique dont on retire une matière blanche cristallisée d'une extrême amertume, qu'on appelle la picrotoxine. Ce corps est neutre, peu soluble dans l'eau froide surtout, soluble dans l'alcool et

dans l'éther; ses solutions sont lévogyres. L'action de la pycrotoxine sur l'économie est assez analogue à celle de la strychnine (295). Elle en diffère par cette double circonstance qu'elle ralentit les mouvements du cœur et qu'elle produit des vomissements.

SABINE. RUE.

Ces deux plantes sont employées comme abortives, à l'état de poudre, d'essence ou d'infusion. Leur ingestion peut causer la mort. Pour reconnaître ces substances, on distille les matières avec de l'eau : le liquide qui passe est trouble, il a l'odeur de la sabine ou de la rue. L'expert opérera toujours comparativement avec de la sabine et de la rue délayées dans des matières organiques analogues.

SEIGLE ERGOTÉ.

Le seigle ergoté est employé comme abortif. Pour reconnaître la présence de cette matière dans la farine on en prend 10 gr. et on les traite à deux reprises par 30 gr. d'alcool bouillant. On exprime le résidu dans un linge, on l'introduit dans un tube, on l'agite avec 10 gr. d'alcool et on ajoute au mélange 2 ou 3 gr. d'acide sulfurique un peu étendu. Quand la farine est pure, le liquide reste incolore ou à peine jaunâtre, tandis que, si elle est ergotée, on observe une teinte rouge qui se fonce avec le temps.

M. Tanret a retiré de l'ergot un alcaloïde cristallisé qu'il a nommé l'ergotinine. Il le prépare par la méthode (280.1°) en se servant de la chaux pour précipiter l'alcali, de l'éther pour l'enlever au mélange, de l'acide citrique, pour en faire un sel, et du carbonate de potasse en présence de l'éther pour l'isoler pur.

Sa formule se rapproche de $C^{70}H^{40}Az^{4}O^{12}$.

SANTONINE.

On fait bouillir pendant une demi-heure 10 litres d'eau avec 3 kilogr. de semen-contra et 300 gr. de chaux préalablement éteinte. On passe puis on fait bouillir de nouveau de l'eau avec le marc. On évapore les liqueurs réunies au tiers, et on y ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se sépare d'abord une résine, que l'on enlève par filtration. La liqueur dépose ensuite de la santonine mêlée de résine qu'on sépare après

5 jours de repos et qu'on fait macérer avec 20 gr. d'ammoniaque, qui dissout de la résine. Le résidu est lavé à l'eau froide, puis dissous dans l'alcool bouillant. On obtient la santonine en prismes incolores, jaunissant à la lumière, fusible à 170°, non volatils, à peine solubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

La santonine se combine aux alcalis. L'acide nitrique l'attaque à chaud et donne de l'acide succinique. L'acide sulfurique produit avec elle une liqueur rouge.

Ce corps, qui a pour formule $C^{30}H^{18}O^{6}$, doit être classé parmi les phénols. L'hydrogène le réduit pour donner le santonol, $C^{30}H^{18}O^{2}$ (*De Saint-Martin*).

On connaît deux isomères de la santonine.

Un grand nombre de matières toxiques, dont il a été parlé dans ce chapitre, amènent la mort par paralysie. D'après M. Cl. Bernard, la paralysie peut provenir de trois causes; de là trois sortes de poisons. Les uns, comme la strychnine, amènent la perte de la sensibilité. D'autres, comme le curare, l'aconitine, tuent les nerfs moteurs sans arrêter les battements du cœur. Les troisièmes enfin (*poisons du cœur ou musculaires*), comme la digitaline, l'upas antiar, le tanguin, le sulfocyanure de potassium, arrêtent les battements du cœur, détruisent l'irritabilité musculaire.

COMPOSÉS POLYATOMIQUES.

ALCOOLS POLYATOMIQUES.

301. Ces alcools sont aux alcools monoatomiques ce que l'acide sulfurique et l'acide phosphorique sont à l'acide azotique.

Les alcools monoatomiques renferment deux équivalents d'oxygène. Avec chaque acide monobasique ils ne donnent qu'un seul éther, de même qu'un acide monobasique ne fournit qu'un seul sel avec une base donnée. En s'oxydant ils forment des acides monobasiques. Nous les avons considérés comme dérivant de deux équivalents (*une molécule*) d'eau, H^2O^2.

Les alcools diatomiques contiennent quatre équivalents d'oxygène. Avec chaque acide monobasique, ils fournissent deux éthers, de même qu'un acide bibasique donne deux sels avec une base donnée. Ils dérivent de quatre équivalents (2 *molécules*) d'eau, 2 (H^2O^2).

Les alcools triatomiques renferment six équivalents d'oxygène. Ils donnent trois séries d'éthers avec les acides monobasiques. Ils dérivent de six équivalents (3 *molécules*) d'eau, 3 (H^2O^2).

Ces alcools donnent naissance à des dérivés par oxydation, par réduction, par hydratation, etc., analogues à ceux que produisent les alcools précédents.

On peut admettre qu'un alcool diatomique représente deux équivalents d'un alcool monoatomique soudés l'un à l'autre, qu'un alcool triatomique en représente trois, etc. Considérons un alcool triatomique, la glycérine. La glycérine peut réagir sur un seul équivalent d'acide chlorhydrique : il en résulte un éther analogue à l'éther chlorhydrique. C'est comme si sur trois équivalents d'alcool monoatomique mis en présence un seul entrait en réaction et si les deux autres restaient unis à l'éther formé. La glycérine sera susceptible de fournir un second éther en réagissant sur deux équivalents d'acide chlor-
·ique; c'est comme si deux équivalents d'alcool monoato-

mique sur trois réagissaient sur l'acide et que le troisième restât uni à l'éther. Enfin, elle donnera un troisième éther correspondant à celui qui résulterait de la réaction de trois équivalents d'alcool monoatomique sur trois équivalents d'acide chlorhydrique.

Il est vraisemblable qu'à chaque alcool monoatomique correspondent un alcool diatomique et un alcool triatomique, etc.

ALCOOLS DIATOMIQUES.

$C^{2n}H^{2n+2}O^4$.		Octylglycol........	$C^{16}H^{18}O^4$.
Glycol ordinaire...	$C^4H^6O^4$.	$C^{2n}H^{2n-6}O^4$.	
Propylglycol.......	$C^6H^8O^4$.	Saligénine.........	$C^{14}H^8O^4$.
Butylglycol........	$C^8H^{10}O^4$.	$C^{2n}H^{2n-8}O^4$.	
Amylglycol........	$C^{10}H^{12}O^4$.	Oroséline..........	$C^{14}H^6O^4$.
Hexylglycol.......	$C^{12}H^{14}O^4$.		

ALCOOLS TRIATOMIQUES.

Glycérine.........	$C^6H^8O^6$.

ALCOOLS TÉTRATOMIQUES.

Érythrite.........	$C^8H^{10}O^8$.	Esculétine.........	$C^{18}H^6O^8$?

ALCOOLS PLUS COMPLEXES.

Glucoses et isomères	$C^{12}H^{12}O^{12}$.	Pinite.............	$C^{12}H^{12}O^{10}$.
Mannite...........	$C^{12}H^{14}O^{12}$.	Quercite...........	$C^{12}H^{12}O^{10}$.
Dulcite............	$C^{12}H^{14}O^{12}$.		

GLYCOL ORDINAIRE.

$C^4H^6O^4 = 62$.

$$C^4H^6O^4 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^4.$$

Formule moléculaire, $\text{Ꞓ}^2H^6\Theta^2$.

302. La découverte des glycols a été un fait d'une grande importance. Elle a été réalisée par M. Wurtz en 1856, et c'est le glycol dont nous parlons qui a été le premier connu.

On dissout dans un ballon surmonté d'un serpentin refroidi 2 p. d'acétate de potasse ou de soude dans l'alcool faible, et on y ajoute 1 p. de bromure d'éthylène. On chauffe ce mélange au bain-marie tant que le dépôt de bromure alcalin qui se

forme paraît augmenter, en ayant soin de bien refroidir le serpentin pour que les vapeurs d'alcool retombent sans cesse dans le ballon.

On distille la liqueur au bain-marie, puis on chauffe le résidu en recueillant à part tout ce qui passe de 140°à 200°. Cette partie contient le glycol monoacétique qu'on chauffe avec une solution saturée de baryte jusqu'à ce que la liqueur reste fortement alcaline. On enlève l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique, on filtre et on évapore. L'acétate de baryte cristallise : on précipite ce sel totalement par de l'alcool concentré, puis on sépare l'alcool par distillation au bain-marie. On chauffe d'abord la cornue au bain d'huile en mettant à part ce qui bout au-dessus de 150°, puis on redistille ce liquide en ne recueillant que ce qui passe de 190° à 198°.

Le glycol est un liquide incolore, un peu visqueux, sans odeur, d'une saveur sucrée. Sa densité est 1,12. L'eau et l'alcool le dissolvent en toutes proportions, l'éther le dissout à peine.

Il n'est pas oxydé par l'air dans les conditions ordinaires, mais si l'on fait tomber du glycol étendu d'eau sur du noir de platine, il s'échauffe et se transforme en acide glycolique :

$$O^4 + C^4H^6O^4 = \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{acide glycolique}} + H^2O^2.$$

Tel est le premier temps d'oxydation. Sous l'influence de la potasse fondue, et de l'acide azotique il y a réaction de huit équiv. d'oxygène au lieu de quatre et production d'acide oxalique,

$$O^8 + C^4H^6O^4 = \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{acide oxalique}} + 2(H^2O^2).$$

La formation de ces acides correspond à la production de l'acide acétique par l'oxydation de l'alcool ordinaire.

Son rôle diatomique est manifesté aussi par les réactions suivantes. Le glycol attaque le sodium et donne deux glycols sodés.

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ NaH\end{matrix}\right\} O^4, \qquad \left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ Na^2\end{matrix}\right\} O^4.$$

Ces glycols sodés fournissent deux glycols éthylés lorsqu'on les chauffe avec l'iodure d'éthyle,

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ (C^4H^5)H\end{matrix}\right\} O^4 \text{ et } \left.\begin{matrix}(C^4H^5)'' \\ (C^4H^5)^2\end{matrix}\right\} O^4.$$

éthylglycol. diéthylglycol.

Avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, etc., il fournit deux séries d'éthers,

$$C^4H^6O^4 + HBr = \underbrace{C^4H^5BrO^2}_{\text{éther monobromhydrique.}} + H^2O^2,$$

$$C^4H^6O^4 + 2\,HBr = \underbrace{C^4H^4Br^2}_{\text{éthylène bromé.}} + 2\,(H^2O^2).$$

Donc l'éthylène bromé est un des deux éthers bromhydriques du glycol.

Le glycol réagit de la même manière sur les oxacides, soit l'acide acétique,

$$C^4H^6O^4 + C^4H^4O^4 = \underbrace{C^8H^8O^6}_{\text{glycol monoacétique.}} + H^2O^2,$$

$$C^4H^6O^4 + 2\,(C^4H^4O^4) = \underbrace{C^{12}H^{10}O^8}_{\text{glycol diacétique.}} + 2\,(H^2O^2).$$

Il est clair que l'on peut faire des éthers mixtes en faisant réagir sur le glycol, non pas deux équivalents du même acide, mais deux équivalents d'acides différents. Ainsi, on connaît le glycol acétochlorhydrique :

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ (C^4H^3O^2)Cl\end{matrix}\right\} O^4.$$

Ces éthers en présence des alcalis régénèrent l'acide et le glycol comme les éthers de l'alcool ordinaire régénèrent cet alcool :

$$NaOHO + C^4H^5O^3,C^4H^3O^3 = NaO,C^4H^3O^3 + \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{glycol.}},$$

$$2\,(NaOHO) + C^4H^4O^2,\,2\,(C^4H^3O^3) = 2\,(NaO,C^4H^3O^3) + \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{glycol.}}.$$

Le glycol monochlorhydrique et le glycol acétochlorhydrique font exception à cette règle; ils fournissent de l'oxyde d'éthylène.

303. **Oxyde d'éthylène,** $C^4H^4O^2$. — Ce composé est au glycol ce que l'éther ordinaire est à l'alcool. Il ne s'obtient pas, comme ce dernier, lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique sur le composé alcoolique. Il se produit par l'action de la potasse sur le glycol monochlorhydrique. On verse peu à peu une solution de potasse dans le glycol chlorhydrique placé dans un ballon ou dans une cornue tubulée :

$$KOHO + C^4H^5ClO^2 = KCl + H^2O^2 + C^4H^4O^2.$$

L'oxyde d'éthylène distille avec l'eau; on absorbe celle-ci dans un flacon renfermant du chlorure de calcium anhydre, et on condense l'oxyde dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant.

C'est un liquide incolore, éthéré, suave; il bout à 13°. La densité de ce liquide est 0,89. Il est très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il brûle avec une flamme éclairante. Il réduit les sels d'argent.

Il a la composition de l'aldéhyde, mais il n'en a pas les propriétés : c'est un isomère.

L'oxyde d'éthylène est un corps très remarquable. Il se combine aux corps simples, oxygène, hydrogène, chlore, brome. Ainsi, traité par le noir de platine en présence de l'air, il fournit l'acide glycolique,

$$C^4H^4O^2 + O^4 = C^4H^4O^6.$$

En présence de l'amalgame de sodium et de l'eau, il fournit l'alcool,

$$C^4H^4O^2 + H^2 = C^4H^6O^2.$$

Il est susceptible de fixer de l'eau, lentement à froid, rapidement à chaud, et de fournir du glycol et des alcools.

$$C^4H^4O^2 + H^2O^2 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^4,$$

$$2(C^4H^4O^2) + H^2O^2 - \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^6}_{\text{alcool diéthylénique}}.$$

L'oxyde d'éthylène se combine directement avec les acides, souvent même avec dégagement de chaleur, pour former les éthers de glycol et des alcools polyéthyléniques. Ce corps est donc une véritable base non azotée.

GLYCÉRINE.

$$C^6H^8O^6 = \left.\begin{matrix}(C^6H^5)''' \\ H^3\end{matrix}\right\} O^6 = C^6H^2\,3(H^2O^2) = 92.$$

Formule moléculaire, $C^3H^8O^3$.
C'est un alcool triatomique.

304. Ce corps découvert par Scheele en 1779 et nommé par lui, en raison de sa saveur douce, le *principe doux des huiles*, a été étudié par M. Chevreul et par Pelouze. M. Berthelot a établi sa véritable nature, et démontré que c'est un alcool triatomique.

La glycérine se prépare en décomposant les corps gras neutres en présence de l'eau. Elle s'obtient dans les pharmacies lorsqu'on prépare l'emplâtre simple; elle reste dans l'eau qui baigne la matière emplastique, et un des meilleurs moyens de l'obtenir est de la retirer de ces eaux. Aujourd'hui ce corps est très employé en pharmacie et en parfumerie, et on l'extrait des eaux qui s'écoulent dans les fabriques de bougies après la saponification des corps gras par la chaux.

On évapore ces eaux jusqu'à ce qu'elles aient été amenées à consistance de sirop, mais il ne faut pas porter la température au-dessus de 125°. Le liquide sirupeux ainsi obtenu est brun; il contient de la chaux et des matières grasses. Quelquefois on emploie la glycérine à cet état; souvent on se contente d'une purification imparfaite, qui consiste à faire bouillir le liquide avec du noir, et à le filtrer avant qu'il ait été amené à la concentration convenable. Le meilleur moyen consiste à distiller dans un courant de vapeur d'eau la glycérine brute concentrée. Si on force les vapeurs à passer dans des tubes métalliques verticaux communiquants, la majeure partie de la glycérine s'y condense, tandis que la vapeur d'eau passe au delà sans se liquéfier. La glycérine recueillie au bas du premier tube marque 28° à l'aréomètre, c'est-à-dire qu'elle a la concentration de la glycérine qu'on livre dans les pharmacies.

M. Pasteur a établi que la glycérine se produit en petite quantité dans la fermentation alcoolique. On doit à M. Wurtz

une reproduction synthétique remarquable de la glycérine. Le propylène C^6H^6 fournit un iodure C^6H^5I, nommé l'iodure d'allyle. Celui-ci produit avec le brome le composé $C^6H^5Br^3$, qui traité par la potasse ou par l'oxyde d'argent donne la glycérine :

$$C^6H^5Br^3 + 3\,(KOHO) = 3\,KBr + \underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{glycérine}}.$$

La glycérine peut être représentée par la formule :

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^5)''' \\ H^3\end{matrix}\right\} O^6 \text{ correspondant à } \left.\begin{matrix}H^3 \\ H^3\end{matrix}\right\} O^6.$$

La glycérine est un liquide sirupeux, incolore, de saveur sucrée, et dépourvu d'odeur. Sa densité est de 1,28 à 15°.

Elle est soluble en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool, elle ne se dissout pas dans l'éther.

Ce corps dissout les alcalis, les sulfates, les chlorures, les azotates alcalins, le sulfate de cuivre, l'azotate d'argent et d'autres sels.

La glycérine distille vers 280°, mais elle se décompose en partie. Elle distille pure dans le vide. Elle se décompose au-dessus de 300° en donnant des huiles, des gaz inflammables, de l'acide carbonique et un produit piquant fortement les yeux, nommé l'*acroléine*, qu'on obtient plus pur en distillant la glycérine avec l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique. L'acroléine a pour formule $C^6H^4O^2$: c'est l'aldéhyde de l'alcool allylique $C^6H^6O^2$. L'acroléine se produit dans la distillation sèche de tous les corps gras renfermant de la glycérine.

Si l'on fait tomber goutte à goutte de la glycérine sur du noir de platine en présence de l'air, il y a, comme pour l'alcool et le glycol, fixation de O^4 et production d'un acide nommé l'*acide glycérique*.

$$C^6H^8O^6 + O^4 = C^6H^6O^8 + H^2O^2.$$

Ce corps se produit aussi lorsqu'on abandonne de la glycérine étendue d'eau avec de l'acide azotique à 1,15. L'oxydation de la glycérine ne s'arrête pas là. On obtient ensuite par dédoublement des acides formique, acétique, carbonique et surtout de l'acide oxalique.

L'action des acides sur la glycérine donne la démonstration évidente de cette double proposition : la glycérine est un alcool, c'est un alcool triatomique.

Lorsqu'on traite la glycérine par de l'acide chlorhydrique, on obtient une première attaque semblable à celle de l'alcool par cet acide. Il y a formation de H^2O^2,

$$HCl + C^6H^8O^6 = \underbrace{C^6H^7ClO^4}_{\text{monochlorhydrine, ou éther monochlorhydrique.}} + H^2O^2.$$

L'action continuée de l'acide chlorhydrique produit une nouvelle élimination de H^2O^2,

$$2\,HCl + C^6H^8O^6 = \underbrace{C^6H^6Cl^2O^2}_{\text{dichlorhydrine.}} + 2\,(H^2O^2).$$

Enfin, l'action du perchlorure de phosphore sur la glycérine ou sur la dichlorhydrine amène une nouvelle élimination de H^2O^2,

$$3\,HCl + C^6H^8O^6 = \underbrace{C^6H^5Cl^3}_{\text{trichlorhydrine.}} + 3\,(H^2O^2).$$

Lorsqu'on chauffe la glycérine dans des tubes scellés avec de l'acide acétique cristallisable, ou avec les autres acides, dans des conditions convenables, elle réagit et produit trois séries d'éthers avec élimination de (H^2O^2), $2\,(H^2O^2)$, ou $3\,(H^2O^2)$.

On a en effet :

$$1^\circ \quad \left.\begin{matrix}(C^4H^3O^2)'\\ H\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ H^3\end{matrix}\right\} O^6 = H^2O^2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ (C^4H^3O^2)'\\ H^2\end{matrix}\right\} O^6}_{\text{monoacétine.}}.$$

On pourrait écrire cette égalité :

$$C^4H^4O^4 + C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2) = H^2O^2 + C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^4H^4O^4).$$

Liquide soluble dans l'eau dont la densité est de 1,20.

$$2^\circ \quad 2\left(\left.\begin{matrix}(C^4H^3O^2)'\\ H\end{matrix}\right\} O^2\right) + \left.\begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ H^3\end{matrix}\right\} O^6 = 2\,(H^2O^2) + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ (C^4H^3O^2)'\\ (C^4H^3O^2)'\\ H\end{matrix}\right\} O^6}_{\text{diacétine.}}.$$

Liquide neutre, soluble dans l'eau ; D = 1,18 ; bout vers 280°.

$$3^{\circ}\ 3\left(\begin{matrix}(C^4H^3O^2)'\\ H\end{matrix}\Big\}O^2\right)+\begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ H^3\end{matrix}\Big\}O^6=3(H^2O^2)+\underbrace{\begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ (C^4H^3O^2)'\\ (C^4H^3O^2)'\\ (C^4H^3O^2)'\end{matrix}\Bigg\}O^6}_{\text{triacétine.}}$$

Liquide peu soluble dans l'eau, D = 1,17; bout à 278°.

L'élève pourra s'exercer à écrire ces réactions comme la première.

M. Berthelot a fait l'étude des acétines, des butyrines (la tributyrine existe dans le beurre), des valérines, et de beaucoup d'autres éthers de la glycérine. Lorsqu'on verse dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique refroidi de la glycérine, goutte à goutte, et en agitant, et qu'ensuite on traite le mélange par de l'eau, il se sépare une substance huileuse, qui est la trinitroglycérine,

$$\begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ (AzO^4)^3\end{matrix}\Big\}O^6.$$

Ce corps a la propriété de détoner avec violence par le choc ou par la chaleur. Il est doué d'une action énergique sur l'économie : quelques gouttes placées sur la langue produisent une violente migraine.

305. **Corps gras neutres.** — Les résultats les plus intéressants obtenus par M. Berthelot sont ceux que lui a fourni l'action de la glycérine sur les acides stéarique, margarique, oléique, c'est-à-dire sur les acides que l'on retire des corps gras neutres.

M. Chevreul, dans un travail d'une très grande importance, a établi que les corps gras neutres ordinaires sont formés par le mélange de divers principes immédiats, et que les trois principaux sont :

l'oléine, principe liquide des graisses,
la margarine, } principes solides des graisses.
et la stéarine, }

Les corps gras neutres sont onctueux, ils font sur le papier des taches transparentes qui persistent. Ils sont très-répandus dans le règne végétal et dans le règne animal. Les uns sont liquides (*huiles grasses*), les autres sont plus ou moins solides (*graisses, beurres*). L'axonge est retirée du porc, le suif est extrait des herbivores.

Certaines huiles restent liquides à l'air, comme l'huile d'olive.

D'autres s'épaississent en s'oxydant à l'air : telles sont les huiles de lin, d'œillette, de noix ; on dit qu'elles sont siccatives, et l'on s'en sert pour fabriquer les vernis, les toiles cirées et pour la peinture à l'huile. Les huiles sont insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Elles se dissolvent assez généralement dans l'éther et dans les essences. Elles sont plus légères que l'eau.

La chaleur les détruit ; si elles sont formées par la glycérine, il se forme entre autres produits de l'acroléine.

Les huiles sont combustibles et brûlent avec une flamme éclairante que l'on utilise pour l'éclairage.

La *stéarine* se prépare en fondant du suif dans l'essence de térébenthine ; les deux autres principes se précipitent, et la stearine reste dissoute. Cette matière séparée du liquide par l'eau, puis purifiée par plusieurs cristallisations dans l'éther a pour composition $C^{114}H^{110}O^{12}$; elle fond à 71° et se solidifie à 50°.

M. Berthelot l'a reproduite synthétiquement en chauffant dans des tubes scellés 3 équivalents d'acide stéarique avec 1 équivalent de glycérine. Il se passe une réaction analogue à celle qui donne naissance à la tristéarine :

$$\underbrace{3\,(C^{36}H^{36}O^{4})}_{\text{acide stéarique.}} + C^{6}H^{8}O^{6} = 3\,(H^{2}O^{2}) + \underbrace{C^{6}H^{2}(C^{36}H^{36}O^{4})^{3}}_{\text{tristéarine.}}$$

Cette tristéarine est identique au corps gras naturel.

La *trimargarine ou palmitine* s'obtient en refroidissant l'huile d'olive. Le principe cristallisé qui se sépare est de la trimargarine, que l'on purifie en l'exprimant et en la faisant cristalliser dans l'éther.

On l'obtient mieux en exprimant l'huile de palme et en la traitant à plusieurs reprises par l'alcool bouillant. La partie insoluble est lavée à l'éther qui abandonne la palmitine par le refroidissement. Cette matière a pour formule $C^{102}H^{98}O^{12}$. Elle fond à 61° et se solidifie à 47°.

M. Berthelot en faisant réagir la glycérine sur trois équivalents d'acide margarique a reproduit ce corps ; donc il doit être envisagé comme de la trimargarine,

$$\underbrace{3\,(C^{32}H^{32}O^{4})}_{\substack{\text{acide margarique}\\ \text{ou palmitique.}}} + C^{6}H^{8}O^{6} = 3\,(H^{2}O^{2}) + \underbrace{C^{6}H^{2}(C^{32}H^{32}O^{4})^{3}}_{\text{trimargarine.}}$$

L'oléine est le principe le plus abondant des huiles d'olive et de poisson. M. Berthelot a montré par l'action de l'acide oléique

sur la glycérine que l'oléine naturelle est un mélange de monoléine $C^6H^2(H^2O^2)^2(C^{36}H^{34}O^4)$, de dioléine $C^6H^2(H^2O^2)(C^{36}H^{34}O^4)^2$, et de trioléine $C^6H^2(C^{36}H^{34}O^4)^3$. L'oléine, traitée par une petite quantité d'acide hypoazotique, d'azotate de mercure ou d'un autre corps pouvant fournir de l'acide hypoazotique, se durcit par la transformation de l'oléine en un isomère, l'*élaïdine*. Les huiles siccatives renferment, au lieu de l'oléine, un autre principe, appelé *l'élaïne*.

Les corps gras neutres et tous les autres éthers de la glycérine sont décomposés par les solutions alcalines, et régénèrent en fixant de l'eau la glycérine et l'acide gras. Exemple, la stéarine :

$$3\,(KOHO) + C^{114}H^{110}O^{12} = 3\,(KOC^{36}H^{35}O^3) + C^6H^8O^6.$$

Les éthers de la glycérine se comportent donc encore comme les éthers du glycol et ceux de l'alcool ordinaire. Ce dédoublement a reçu le nom de *saponification*, parce que les savons sont des composés salins formés par l'union des acides stéarique, margarique et oléique avec les oxydes minéraux, et que les savons se produisent précisément en traitant les corps gras par les alcalis. La saponification est encore la base de la fabrication des bougies stéariques.

306. **Savons, bougie stéarique.** — Les seuls savons solubles sont les savons à base de potasse et de soude. Les savons à base de soude sont fermes, ce sont ceux qui nous servent d'ordinaire. Les savons à base de potasse sont mous et employés dans l'industrie ; ils sont fabriqués avec des huiles de colza, de lin ou de chènevis. Lorsque l'on verse dans de l'eau de savon une solution métallique, il se forme un précipité, qui est un savon de cet oxyde. Le précipité blanc que l'eau ordinaire produit dans le savon est un savon de chaux.

Pour fabriquer le savon ordinaire, on fait bouillir de l'huile d'olive de dernière qualité avec des lessives alcalines. Lorsque l'huile a disparu on précipite le savon par de l'eau salée, qui ne dissout pas le savon.

La bougie stéarique a été fabriquée jusqu'à ces temps derniers en saponifiant du suif avec de la chaux dans l'eau bouillante. Il se forme un savon de chaux insoluble, qui est lavé, puis décomposé par l'acide sulfurique : il en résulte du sulfate de chaux insoluble, qui se précipite dans l'eau, et des acides gras qui surnagent et que l'on décante. Ces acides gras lavés se solidifient par le refroidissement ; mais ils contiennent de l'acide

oléique, qui étant liquide donnerait trop de fluidité à la bougie. On comprime fortement ces acides à froid, puis entre des plaques de fonte tiède; l'acide oléique s'écoule, et il reste un mélange d'acide stéarique et d'acide margarique, que l'on coule dans des moules en métal après avoir disposé dans l'axe du moule une mèche tressée imprégnée d'acide borique.

Aujourd'hui on a diminué considérablement la dose de chaux dans la saponification, en opérant vers 150°. On fait aussi la saponification des graisses par l'acide sulfurique : cet acide forme avec les acides gras des acides doubles, qui sont ensuite décomposés par l'eau.

L'acide *stéarique*, $C^{36}H^{35}O^{3}HO$, est un corps cristallisé insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 70°. Il s'unit aux bases; les sels alcalins sont seuls solubles.

L'acide *margarique*, ou *palmitique*, $C^{32}H^{31}O^{3}HO$, est cristallisé. Il fond à 60°, il se combine aux bases.

L'acide *oléique* $C^{36}H^{34}O^{4}$, est une huile, fusible à 24°, se colorant à l'air, se changeant en un acide, appelé *élaïdique*, fusible à 44°, au contact d'une petite quantité d'acide hypoazotique.

307. **Emplâtre simple.** — On fond dans une bassine 1^k d'huile d'olive, et 1^k d'axonge avec 2^k d'eau, puis on y fait tomber 1^k de litharge en poudre. On porte à l'ébullition et on l'entretient, en agitant continuellement avec une spatule en bois, jusqu'à ce que l'oxyde de plomb ait disparu, et qu'en pétrissant un peu de la matière dans l'eau froide elle ne s'attache plus aux doigts.

Ce savon renferme toujours un peu de corps gras non combiné qui le rend onctueux. On pourrait le préparer par double décomposition, en versant de l'eau de savon dans de l'acétate de plomb dissous; mais le savon de plomb précipité ne renferme pas de corps gras combiné, et alors il ne présente pas d'onctuosité.

Le massicot et le minium n'opèrent pas aussi bien la saponification que la litharge. La présence du fer ou du cuivre rend l'emplâtre coloré et grenu.

308. **Blanc de baleine.** — On retire de la tête des cachalots un corps gras neutre appelé *blanc de baleine*, qui est quelquefois employé en pharmacie. C'est un éther qui donne à la saponification un acide gras, l'acide éthalique, et un alcool monoatomique, l'éthal :

$$\underset{\text{}}{H^2O^2} + \underbrace{C^{64}H^{64}O^4}_{\text{blanc de baleine.}} = \underbrace{C^{32}H^{31}O^3HO}_{\text{acide éthalique.}} + \underbrace{C^{32}H^{34}O^2}_{\text{éthal.}}$$

309. **Cire.** — La cire jaune ou cire vierge s'obtient en soumettant les rayons à la presse et en les faisant fondre dans l'eau bouillante. Pour la blanchir on la réduit en rubans minces et on l'expose pendant un temps convenable à l'air et au soleil. Ainsi préparée, elle fond vers 62°. Mêlée à 3 pour 100 d'huile d'amandes douces, elles forme le cérat.

Sous l'influence de l'alcool bouillant elle se sépare en deux principes : l'un, soluble dans ce liquide, est acide; on le nomme l'acide *cérotique*, sa formule est $C^{54}H^{54}O^3KO$; l'autre, peu soluble, est appelé *myricine :* c'est un éther composé, car il se dédouble en présence des bases en un acide, l'acide *éthalique*, et en un alcool, l'alcool *mélissique*, $C^{60}H^{62}O^2$.

HUILE DE RICIN.

310. Cette huile s'extrait du *ricinus communis*, plante de la famille des euphorbiacées.

On monde les ricins, on les pulvérise et on comprime fortement la matière pâteuse résultant de cette action.

L'huile est à peine jaunâtre. Elle a pour densité 0,926 à 12°; elle reste liquide jusqu'à 18°. Elle est très soluble dans l'alcool, caractère qui la distingue de la plupart des autres huiles. Elle est usitée comme purgatif.

C'est, comme les autres huiles, un éther de la glycérine; l'acide qu'elle contient est l'acide *ricinolique*, $C^{36}H^{34}O^6$.

M. Bouis a établi que cet acide est décomposé par la fusion avec les alcalis en acide sébacique, en alcool caprylique, et en hydrogène.

$$C^{36}H^{34}O^6 + 2\,(KOHO) = C^{16}H^{18}O^2 + 2\,KOC^{20}H^{16}O^6 + H^2.$$

HUILE DE CROTON TIGLIUM.

311. On l'extrait de la graine du *croton tiglium*, plante de la famille des euphorbiacées. On broie les graines, et on exprime le produit; ou bien encore on les épuise par l'éther, et on chasse l'ether par la distillation.

Cette huile est jaunâtre, douée d'une âcreté très forte, et d'une odeur très désagréable. L'alcool et l'éther la dissolvent.

Elle fait naître des vésicules dès qu'elle a le contact de la peau. C'est un drastique (296) : 1 à 2 gouttes suffisent pour purger. MM. Pelletier et Caventou en ont extrait un corps acide $C^8H^6O^4$.

HUILE DE FOIE DE MORUE.

312. On retire cette huile du foie de la morue et de diverses espèces de poissons du genre *gadus*. Pour l'extraire on emploie deux procédés : ou bien on abandonne les foies à la putréfaction, et alors l'huile se sépare naturellement; ou bien on coupe les foies, on les chauffe dans une bassine, et on exprime la masse dans des sacs de laine. Elle est brune ou blonde. On vend quelquefois une huile blanche qui est fabriquée en traitant de l'huile colorée par une lessive faible, puis en la décolorant au noir; l'activité de cette dernière doit être moindre.

On a trouvé dans cette huile 3 à 4 dix-milliemes d'iode et une petite quantité de phosphore, et l'on admet que son activité est due à ces deux corps. Il est probable que le plus souvent son efficacité tient simplement aux corps gras. On l'administre dans les cas d'affaiblissement, de scrofule, de rachitisme, dans la phthisie.

BEURRES.

313. **Beurre ordinaire.** — Le beurre contient peu de stéarine, surtout de la margarine, de l'oleine, de la butyrine, et plusieurs autres principes immédiats neutres. Sa densité est 0,82. Il se dissout dans 30 p. 100 d'alcool à 80° bouillant. L'odeur qu'il prend en se rancissant à l'air est due à ce que des acides gras sont mis en liberté.

Aujourd'hui l'on falsifie le beurre avec un produit appelé la *margarine* qui en a à peu près le même point de fusion et à laquelle on donne la couleur du beurre avec un colorant étranger. On l'obtient, en résumé, en débarrassant la graisse de bœuf des membranes qui l'enveloppent, et en exprimant ce corps gras vers 25°; ce qui donne 40 à 50 °/o de stéarine fusible entre 40 et 50°, qui reste dans la toile, et 50 à 60 p. 100 d'oléomargarine liquide qu'on laisse se solidifier et qu'on vend soit à cet état, soit après l'avoir agitée avec du lait, de l'eau et du rocou.

Beurre de muscade. — On l'extrait des semences du *myristica officinalis*, en les comprimant entre des plaques chaudes. Il est jaune, doué d'une odeur aromatique forte. Il contient une substance appelée *myristine*.

ACIDES.

ACIDE OXALIQUE.

$C^4H^2O^8 = 74.$

314. **Préparation.** — On trouve dans les rumex et dans l'oseille un sel acide, appelé le *sel d'oseille,* qui est un mélange de bioxalate et de quadroxalate de potasse. On rencontre l'oxalate de soude dans plusieurs plantes marines, et l'oxalate de chaux dans la racine de gentiane et de rhubarbe, dans certains lichens, et dans des calculs urinaires nommés calculs *muraux.*

Pour retirer le sel d'oseille des rumex, en Suisse et dans la forêt Noire, on exprime la plante, on clarifie le jus par ébullition avec de l'argile, puis on évapore; il se dépose des cristaux de sel d'oseille. On peut en extraire l'acide oxalique en décomposant la solution de ces cristaux par l'acétate de plomb : il se sépare de l'oxalate de plomb, qu'on traite par une quantité convenable d'acide sulfurique. Tout l'oxyde de plomb est précipité à l'état de sulfate de plomb; on filtre, et on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation.

On obtient aujourd'hui cet acide artificiellement. Il se produit par l'action des corps oxydants sur un grand nombre de matières organiques; celles qui se prêtent le mieux à cette opération sont les substances qui renferment l'oxygène et l'hydrogène dans le rapport de l'eau. On fait bouillir 1 p. d'amidon avec 8 p. d'acide azotique étendu de 10 p. d'eau jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager des vapeurs nitreuses, puis on évapore la liqueur. Les cristaux d'acide oxalique qui se séparent sont égouttés avec soin, puis débarrassés de l'acide nitrique excédant par plusieurs cristallisations dans l'eau.

On obtient encore cet acide par l'action d'une température de 250° sur un mélange de sciure de bois, de potasse, de soude et de chaux caustiques.

M. Drechel a obtenu synthétiquement l'acide oxalique en faisant agir l'acide carbonique sur le sodium chauffé vers le point d'ébullition du mercure.

Propriétés. — L'acide oxalique forme des prismes qui s'ef-

fleurissent à l'air, et qui sont très solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Il fond à 98°. Vers 170° à 180° il se sublime en partie, mais la plus forte proportion se décompose en oxyde de carbone, acide carbonique, acide formique et eau.

Le chlore et surtout l'acide hypochloreux, l'acide nitrique fumant, le bioxyde d'hydrogène le font passer à l'état d'acide carbonique. Cette tendance à l'oxydation nous est connue, car nous avons vu que cet acide ramène l'or de ses sels à l'état métallique; la potasse fondue le transforme également en acide carbonique. L'acide sulfurique le dédouble en oxyde de carbone et en acide carbonique, et nous avons tiré parti de cette action pour préparer le premier de ces gaz (105).

Enfin, nous avons vu tout le parti qu'on en tire pour le dosage de la chaux (167). L'oxalate de chaux est insolube dans l'eau et dans les acides organiques; il se dissout dans les acides minéraux.

Cet acide doit être considéré comme un dérivé par oxydation du glycol (302). Il est bibasique :

Oxalate neutre de potasse... $2\,KOC^4O^6$,
Bioxalate.................. $KOHOC^4O^6$.

Le bioxalate peut s'unir à une quantité d'acide oxalique égale à celle qu'il renferme et donner du quadroxalate de potasse, $KO\,3HO,\ 2\,C^4O^6$.

L'acide oxalique dissout le bleu de Prusse et produit une encre bleue.

Oxalates d'ammoniaque. L'acide oxalique étant bibasique donne deux corps amidés : 1° l'oxamide qui se produit généralement en traitant l'éther oxalique neutre par l'ammoniaque (253). On l'obtient aussi en chauffant l'oxalate neutre d'ammoniaque.

$$C^4(AzH^4)^2O^8 - 2\,H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4.$$

C'est un *diamide,* c'est-à-dire dans la théorie des radicaux un amide (274) dérivé de 2 équiv. d'ammoniaque :

$$\text{Oxamide...} = C^4H^4Az^2O^4 = Az^2\left\{\begin{array}{l} C^4O^{4\,\prime\prime} \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right.$$

Le radical C^4O^4 remplace H^2.

C'est M. Dumas qui a découvert cet amide, le premier qui

ait été isolé. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, susceptible de régénérer de l'acide oxalique et de l'ammoniaque avec les solutions alcalines bouillantes.

L'acide oxamique fait partie des acides amidés (269). On l'obtient en chauffant le bioxalate d'ammoniaque. Ce sel perd H^2O^2.

$$C^4(H\ AzH^4)O^8 - H^2O^2 = C^4H^3AzO^6.$$

L'oxalate d'argent se détruit avec explosion en acide carbonique et en argent métallique.

Emplois. — On utilise l'acide oxalique ou le sel d'oseille pour enlever les taches d'encre sur le linge et pour décaper le cuivre. Il doit ces propriétés à ce qu'il forme avec les protoxydes de fer et de cuivre des sels solubles. Il sert en raison de la même circonstance dans les indienneries, pour ronger certaines couleurs qui sont dues à des oxydes metalliques.

L'acide oxalique et le bioxalate de potasse s'emploient quelquefois en tablettes rafraîchissantes.

L'acide oxalique a été mélangé avec de l'alun, du sulfate de potasse, du sulfate de magnésie. On reconnaît cette fraude avec de l'alcool qui ne dissout pas ces sels.

Action de l'acide oxalique sur l'économie. — L'emploi de l'acide oxalique dans l'industrie, sa ressemblance physique avec certains sels et notamment avec le sulfate de magnésie, ont amené souvent des empoisonnements commis à dessein ou par imprudence.

Il a une action énergique sur l'économie; M. Tardieu cite un jeune homme de seize ans empoisonné par 2 grammes de ce corps.

On observe les symptômes et les lésions produites par les agents corrosifs, de plus il se déclare une prostration telle que le malade n'a plus le sentiment de ce qui se passe autour de lui. Il se produit un engourdissement qui persiste dans les membres inférieurs longtemps même après que tout danger a cessé, enfin le sang prend une coloration vermeille très manifeste.

Les soins à donner au malade sont les mêmes que ceux que nous avons indiqués pour les acides minéraux : il faut chercher d'abord à expulser l'acide par toutes les voies, puis administrer une base, chaux, magnésie, hydrate ferrique, etc. On préférera la chaux, qui forme un sel tout à fait insoluble dans les acides végétaux.

Pour rechercher la présence de cet acide, on découpe les matières suspectes et on les met en macération pendant quelques

heures avec de l'eau, puis on soumet le liquide à l'évaporation dans une capsule chauffée au bain-marie, et on épuise le résidu sec par de l'alcool à 90°. La solution alcoolique est évaporée et le résidu repris par l'eau.

Ce liquide doit être acide, donner avec un sel de chaux un précipité blanc, soluble dans les acides minéraux, insoluble dans l'acide acétique. Il doit réduire les sels d'or.

Évaporé à sec, il fournit des cristaux, qui chauffés avec de l'acide sulfurique dégagent de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone à volumes égaux, et qui traités par l'acide hypochloreux fournissent à froid un vif dégagement gazeux.

Dans le cas où l'on aurait administré un antidote comme la magnésie ou la chaux, on traiterait les organes par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, puis on filtrerait cette solution. On sature alors la liqueur acide par l'ammoniaque, puis on la traite par un sel de chaux : l'acide oxalique se précipite sous forme d'oxalate de chaux. Comme le dépôt pourrait être produit par du phosphate de chaux, on lave le précipité avec de l'acide acétique, qui dissout le phosphate sans attaquer l'oxalate.

Il ne faudrait pas conclure à un empoisonnement d'une manière nécessaire si l'on trouvait des traces d'acide oxalique, car l'oseille et divers aliments contenant cet acide pourraient introduire ce corps dans l'organisme.

Le sel d'oseille est un poison hyposthénisant plutôt qu'irritant. Il agit comme le nitre, mais il est plus vénéneux; 15 à 20 grammes pourraient amener la mort. Le sang prend une teinte vermeille comme avec de l'acide oxalique.

315. **Acide succinique**, $C^8H^6O^8$. — On l'obtient en oxydant l'acide butyrique (263 *bis*), en réduisant par l'acide iodhydrique l'acide malique (316) et l'acide tartrique (317), par la distillation sèche du succin. Il se produit en petite quantité pendant la fermentation alcoolique (244 *bis*). Il se présente en prismes rhomboïdaux, fondant à 180°, bouillant vers 235° et se décomposant à une température plus élevée en eau et en acide anhydre $C^8H^4O^6$. Il est soluble dans cinq fois son poids d'eau froide, plus soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool. Il a servi à préparer artificiellement l'acide malique (316) et l'acide tartrique (317).

ACIDE MALIQUE.

$C^8H^4O^8 2 HO = C^8H^6O^{10} = 134.$

316. Cet acide, trouvé par Scheele dans les pommes acides,

se rencontre dans une foule de végétaux, les baies de sorbier, l'épine-vinette, les cerises, les framboises, les groseilles à maquereau, la rhubarbe, le tabac, etc.

On l'extrait ordinairement des baies du sorbier. On exprime le jus, on le filtre et on le traite par l'acétate de plomb. On recueille le malate de plomb sur un filtre, on le lave et on le décompose par une quantité convenable d'acide sulfurique.

Cet acide est lévogyre. Il est déliquescent, cristallisable, soluble dans l'alcool et fusible vers 100°. Il est décomposable en acide paramalique, $C^8H^4O^8$, qui est identique avec l'acide de la fumeterre et du champignon bolet.

Chauffé avec de la potasse vers 150° il se scinde en acide acétique, oxalique et hydrogène.

Il est bibasique comme l'acide oxalique, il se distingue de ce corps en ce qu'il ne trouble pas l'eau de chaux.

Asparagine, $C^8H^8Az^2O^6$. — Ce corps, retiré en 1805 du suc d'asperges par Vauquelin et Robiquet, a été trouvé dans les tiges de légumineuses développées à l'abri de la lumière, dans les feuilles de houblon, dans les racines de guimauve et de réglisse, etc.

On l'extrait facilement de la racine de guimauve. A cet effet on l'épuise par l'eau froide, et on évapore les liqueurs à consistance sirupeuse. Il suffit de faire bouillir ce sirop avec de l'alcool et de concentrer le liquide alcoolique après filtration pour obtenir des cristaux d'asparagine.

Ces cristaux ont une saveur fraîche; ils sont assez solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool, moins encore dans l'éther. Leur solution est lévogyre, faiblement acide. Dissoute dans l'acide nitrique, elle est attaquée par un courant de bioxyde d'azote et changée en acide malique, qui est lévogyre comme l'acide naturel.

La formule de l'asparagine permet de la considérer comme l'amide de l'acide malique, mais on n'a pas réussi à la préparer par la distillation du malate d'ammoniaque.

L'asparagine, traitée par une solution bouillante de potasse, se change en un acide nommé l'acide *aspartique*, $C^8H^7AzO^8$. Traité par l'acide azoteux, il fournit de l'acide malique inactif sur la lumière polarisée.

L'acide malique chauffé dans des tubes scellés avec de l'acide iodhydrique fournit de l'acide succinique (*M. Schmidt*) :

$$C^8H^6O^{10} + 2\,HI = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{acide succinique}} + I^2 + H^2O^2.$$

Inversement, l'acide succinique monobromé traité par l'oxyde d'argent ou par la potasse en présence de l'eau donne l'acide malique (*M. Kékulé*) :

$$C^8H^5BrO^8 + AgOHO = AgBr + C^8H^6O^{10}.$$

Cet acide malique est inactif sur la lumière polarisée.

ACIDE TARTRIQUE.

$$C^8H^4O^{10}2HO = C^8H^6O^{12} = 150.$$

317. Cet acide, extrait du tartre des vins par Scheele en 1770, se rencontre libre, ou combiné avec la potasse, dans beaucoup de produits végétaux, l'oseille, la grande chélidoine, les baies vertes de sorbier, les tamarins, les cornichons, les pommes de terre, les topinambours, etc.

Pour préparer cet acide, on purifie le tartre par une dissolution et par une clarification avec de l'argile, qui entraîne la matière colorante en se précipitant. On filtre, puis on ajoute, à la dissolution du carbonate de chaux, qui précipite la moitié de l'acide tartrique à l'état de sel de chaux,

$$2(KOHO,C^8H^4O^{10}) + 2(CaO,CO^2) = \underbrace{2KO,C^8H^4O^{10}}_{\text{tartrate neutre de potasse.}} + 2CaO,C^8H^4O^{10} + 2CO^2 + 2HO.$$

On filtre et l'on verse du chlorure de calcium dans la liqueur, qui est une dissolution de tartrate de potasse ; le reste de l'acide tartrique se précipite à l'état de tartrate qu'on réunit au précédent

$$2KO,C^8H^4O^{10} + 2CaCl = 2KCl + 2CaOC^8H^4O^{10}.$$

On lave ce sel, on le décompose par une quantité convenable d'acide sulfurique; on filtre pour séparer le sulfate de chaux, et on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation.

Cet acide a été nommé acide tartrique *droit* ou *dextroracémique* parce qu'il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière.

M. Kestner a retiré de certains tartres un acide tartrique *inactif* au point de vue optique. Cet acide, appelé l'acide paratartrique ou racémique, est un peu moins soluble que l'acide droit, tandis que l'inverse a lieu pour ses sels; de plus, il renferme un équivalent d'eau de cristallisation. Enfin cet acide ne donne pas de cristaux hémiédriques comme l'acide droit.

M. Pasteur a constaté que si l'on fait cristalliser le paratartrate double d'ammoniaque et de soude, on n'obtient que des

cristaux hémiédriques, mais ils ne sont pas tous superposables; les uns sont seulement les symétriques des autres, c'est-à-dire ils portent à gauche des facettes qui sont à droite dans les premiers. Ces cristaux ont été séparés avec soin; les uns sont dextrogyres; les autres lévogyres. Les premiers fournissent un acide dextrogyre identique avec l'acide naturel, les autres donnent un acide lévogyre. Si l'on mêle des poids égaux de ces deux acides on reproduit l'acide paratartrique.

Pour preparer l'acide tartrique gauche, il suffit d'évaporer une solution de racémate de cinchonicine : le tartrate gauche se précipite et le tartrate droit reste dissous. Ou bien encore on abandonne une solution d'acide racemique en presence de quelques spores de *penicilium glaucum* et d'un peu de phosphate de chaux : il se produit une fermentation qui amène la destruction de l'acide dextroracémique.

M. Pasteur est également parvenu à reproduire l'acide racémique. Pour cela, il suffit de combiner l'acide droit ou l'acide gauche à la cinchonine, et de chauffer le sel vers 170° pendant cinq à six heures. La matière est reprise par l'eau bouillante, et la dissolution est traitée par le chlorure de calcium. Il se forme un dépôt de racémate de chaux. L'acide tartrique diffère de l'acide racémique en ce qu'il ne précipite pas les sels de chaux.

La mannite et la dulcine traitées par l'acide azotique donnent de l'acide racémique (*M. Carlet*).

Si l'on traite par l'oxyde d'argent ou par la potasse de l'acide succinique bibromé, un acide inactif prend naissance :

$$\underbrace{C^8H^4Br^2O^8}_{\text{acide succinique bibromé.}} + 2\,AgO + H^2O^2 = 2\,AgBr + C^8H^6O^{12}.$$

Cet acide est une quatrième variété d'acide tartrique, indiqué antérieurement par M. Pasteur, qui est inactive, comme l'acide racémique, mais qui n'est pas dédoublable.

Enfin, M. Liebig a reconnu que le sucre de lait donne sous l'influence de l'acide nitrique divers produits parmi lesquels se trouve l'acide tartrique.

L'acide tartrique droit cristallise en beaux prismes obliques à base rhombe. L'eau froide en dissout le double de son poids, l'alcool le dissout également, il est insoluble dans l'éther.

Si l'on chauffe à 175°, sous pression, de l'acide droit en présence de l'eau, ce corps disparaît à la longue pour donner de l'acide racémique et de petites quantités d'acide tartrique,

inactif. L'acide tartrique inactif chauffé dans ces conditions fournit lui-même l'acide racémique. Vers 165°, l'inverse arrive; l'acide droit se change surtout en acide inactif, et l'acide racémique se résout en acide inactif.

M. Jungfleisch, à qui on doit la connaissance de ces derniers faits a établi de plus un point nié jusqu'à ce jour : on peut *reproduire par synthèse* les corps doués du pouvoir rotatoire, car il a préparé l'acide racémique et, par suite, les acides droit et gauche au moyen du cyanure de potassium et de l'éthylène, c'est-à-dire de composés artificiels pouvant être obtenus avec les éléments.

L'acide tartrique fond vers 180° et il fournit divers acides pyrogénés, et notamment

l'acide tartrique anhydre ou tartrélique.	$C^8H^4O^{10}$,
et l'acide pyrotartrique..................	$C^{10}H^8O^8$.

$$C^{10}H^8O^8 = 2\,(C^8H^6O^{12}) - 4\,HO - 6\,CO^2.$$

L'acide tartrique est réduit par l'acide iodhydrique, et il en résulte de l'acide malique et de l'acide succinique,

$$C^8H^6O^{12} + 2HI = \underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{acide malique.}} + I^2 + H^2O^2,$$

$$C^8H^6O^{12} + 4HI = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{acide succinique.}} + I^4 + 2\,(H^2O^2),$$

L'acide tartrique ne précipite pas les sels de chaux en liqueur acide, mais il les précipite en présence de l'ammoniaque. Il précipite l'eau de chaux mais le précipité se dissout dans un excès d'acide organique. Ce tartrate de chaux est soluble dans une solution de soude à 9° B. Ces réactions le distinguent de l'acide malique et de l'acide oxalique.

En présence de l'ammoniaque il réduit les sels d'argent.

318. **Tartrates.**— Cet acide est bibasique. On connaît deux tartrates de potasse.

le tartrate neutre.........	$2\,KOC^8H^4O^{10}$,
le bitartrate..............	$KOHOC^8H^4O^{10}$.

Crème de tartre. — Ce dernier sel s'obtient par la clarification du tartre des vins, on le nomme *crème de tartre*. Il nous a servi à préparer le flux noir et le flux blanc, le carbonate de potasse, et l'acide tartrique.

Sel de Seignette (KONaO), $C^8H^4O^{10} + 8HO$. — Ce sel, appelé quelquefois aussi *sel de la Rochelle*, est un tartrate double de potasse et de soude qui a été fort usité autrefois comme purgatif. Pour le préparer on met dans une capsule de porcelaine ou d'argent

3,500 gr. d'eau
et 1000 gr. de crème de tartre.

On porte à l'ébullition et on ajoute du carbonate de soude tant qu'il se produit de l'effervescence. On filtre, et on évapore jusqu'à ce que la liqueur pèse 1,38.

C'est un sel cristallisé en beaux prismes droits rhomboïdaux, solubles dans deux fois et demie leur poids d'eau, et insolubles dans l'alcool.

Le tartrate de protoxyde de fer, $2 FeOC^8H^4O^{10}HO$, est un sel soluble employé comme ferrugineux.

Émétiques. — L'acide tartrique forme avec les bases une classe de sels nommés les émétiques, parce que le type de ces corps est l'*émétique*. Ces sels renferment deux bases comme le sel de Seignette, mais l'une de ces bases est seule un protoxyde.

Ainsi, l'émétique ordinaire (*tartre stibié*) a pour formule

$$(KOSbO^3)C^8H^4O^{10}\,2\,HO.$$

Pour le préparer on fait bouillir pendant une heure dans 100 p. d'eau bouillante, 12 p. de crème de tartre et 10 p. d'oxyde d'antimoine. On filtre et on évapore à cristallisation.

L'émétique est un sel cristallisé en octaèdres à basse rhombe, doués d'une saveur métallique et d'une légère acidité, solubles dans 14 p. d'eau froide, et environ dans 2 p. d'eau bouillante. Ils s'effleurissent à l'air, ils deviennent anhydres à 100°. Chauffés vers 220° ils perdent encore 2 équivalents d'eau, et ils ont alors pour composition $C^8H^2O^8SbO^3KO$; cependant cette matière mise au contact de l'eau régénère l'émétique.

L'émétique donne avec l'acide sulfhydrique le précipité orangé d'SbS^3 (103). Une lame d'étain en précipite l'antimoine à l'état d'une poudre brune. L'eau commune en précipite l'oxyde d'antimoine à la longue. Le tannin, le quinquina, la plupart des astringents en séparent l'oxyde d'antimoine; aussi on ne doit pas le dissoudre dans l'eau ordinaire, et surtout l'administrer avec des matières astringentes.

C'est un vomitif très usité.

Crème de tartre soluble. — On donne le nom de crème de tartre soluble à un mélange que l'on obtient en faisant bouillir 1 p. d'acide borique cristallisé, 4 p. de crème de tartre et 12 p. d'eau jusqu'à ce que l'eau soit très épaisse. La matière est ensuite desséchée à l'étuve. Ce corps n'est pas une combinaison chimique. Il se dissout facilement dans l'eau, à laquelle il communique une saveur aigre. On l'emploie comme purgatif à la dose de 15 à 30 ^{gr}.

Tartrate ferrico-potassique. — On fait digérer pendant deux heures, à 60° environ, de la crème de tartre avec de l'hydrate de peroxyde de fer en suspension dans l'eau. Il faut employer pour 100 p. de crème de tartre, une quantité d'hydrate contenant 43 ^{gr}. de peroxyde de fer. On filtre la matière et on reçoit la liqueur dans des assiettes que l'on chauffe vers 45° dans l'étuve.

Si la matière a été placée en couches très minces dans l'assiette, et que l'étuve soit très peu chauffée, le sel se présente en écailles brillantes d'un rouge grenat.

Ce sel doit être conservé à l'abri de l'humidité. Il se dissout dans l'eau, il est insoluble dans l'alcool concentré.

La teinture de Mars tartarisée est une solution de ce sel dans l'eau légèrement alcoolisée.

Les boules de Mars ou de Nancy sont formées par ce même sel uni au principe des espèces vulnéraires.

On a mélangé à l'acide tartrique de l'alun, du bisulfate de potasse, de la crème de tartre. On reconnaît ces fraudes au moyen de l'alcool, qui ne dissout par ces sels.

L'acide tartrique est employé en sirop, en limonade; on s'en sert pour faire l'eau de Seltz sur les tables. On l'utilise comme rongeant dans l'impression sur étoffes.

L'acide tartrique a servi quelquefois à commettre des empoisonnements. Il agit à la façon de l'acide oxalique et des acides (71). Le sang prend une teinte vermeille et une grande fluidité.

Empoisonnements par l'émétique. — L'émétique est un vomitif à petite dose. L'économie s'habitue facilement à ce médicament, et arrive à en supporter à la longue des proportions assez fortes. Administré à haute dose il peut amener la mort, et doit être rangé parmi les poisons hyposthénisants (95). Il amène, peu après l'ingestion, des vomissements, puis une diarrhée très forte. Au bout de quelque temps il se déclare une irritation du canal digestif, puis après quelques jours parais-

sent sur le corps les pustules auxquelles donnent lieu les pommades à l'émétique. Le pouls devient très faible, la peau se recouvre de sueur froide, la respiration s'embarrasse, l'urine disparaît, et alors le malade est pris de vertiges et de syncopes qui amènent la mort. On a vu des enfants mourir en quelques heures, mais en général la mort ne survient qu'après trois à six jours.

On connaît une forme lente d'empoisonnement par l'émétique, que les procès Pritchard et Palmer ont parfaitement fait connaître. Elle est caractérisée par des vomissements muqueux et bilieux, une diarrhée intermittente, un abattement général, et l'éruption pustuleuse.

Dans ce genre d'intoxication on n'observe pas de lésions anatomiques, mais dans la forme aiguë les voies digestives sont rouges, enflammées, recouvertes d'un enduit de sang noir.

L'émétique absorbé se trouve dans le cœur, les poumons, le cerveau même, mais il se concentre surtout dans le foie. Il s'élimine assez rapidement par les urines.

Pour déceler l'antimoine dans ces organes, on les coupe en petits fragments et on les met en macération pendant quelques heures avec un poids égal au leur d'acide chlorhydrique pur. On obtient une bouillie brune que l'on chauffe vers 100° avec du chlorate de potasse (98). Le produit débarrassé de matière organique, puis de chlore, est soumis à l'action de l'acide sulfhydrique qui précipite l'antimoine à l'état de sulfure, qu'on reconnaît aux caractères des sels d'antimoine (103).

ACIDE CITRIQUE.

$C^{12}H^5O^{11},3HO = 192.$

319. Cet acide se rencontre avec l'acide malique et l'acide tartrique dans plusieurs végétaux. Les cerises, les groseilles, les framboises, les oranges, les citrons en contiennent, et on l'extrait ordinairement du jus de citron.

Ce jus, abandonné à lui-même jusqu'à ce qu'il éprouve un commencement de fermentation, est filtré puis traité par de la craie et un lait de chaux. Il se forme du citrate de chaux insoluble, qu'on décompose par l'acide sulfurique; on sépare le sulfate de chaux par un filtre, et on évapore jusqu'à cristallisation.

L'acide citrique forme des prismes droits à base rhombe,

solubles dans les trois quarts de leur poids d'eau froide; cette solution se recouvre de moisissures. L'acide citrique est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Ce corps chauffé vers 175° fournit de l'acide aconitique en perdant H^2O^2. Lorsqu'on élève davantage la température, il se forme un autre acide pyrogéné, l'acide itaconique, $C^{10}H^6O^8$, lequel chauffé se change en acide citraconique, $C^{10}H^4O^6$.

Les corps oxydants le détruisent et donnent de l'acide carbonique, de l'acétone, etc. Lorsqu'il est parfaitement sec, et qu'on le broie avec de l'acide plombique, il est susceptible de prendre feu. La potasse fondue fixe sur lui deux équivalents d'eau, et le dédouble en acide acétique et en acide oxalique.

C'est un acide tribasique. On le distingue de l'acide oxalique et de l'acide tartrique par son action sur l'eau de chaux. Il ne précipite pas ce réactif à froid, mais si l'on fait bouillir avec un excès d'eau de chaux, on obtient un précipité de citrate basique de chaux. Il précipiterait dans les mêmes conditions le chlorure de calcium, la liqueur étant saturée par l'ammoniaque.

Citrate de magnésie. — On prépare le sel $C^{12}H^5O^{11}\,3MgO$, en traitant le carbonate de magnésie par l'acide citrique en dissolution concentrée, et en précipitant le sel par de l'alcool. La limonade Rogé est un purgatif formé par du citrate de magnésie dissous dans un excès d'acide citrique.

Citrate de sesquioxyde de fer. — On dissout du peroxyde de fer hydraté dans une dissolution tiède d'acide citrique, et on évapore la liqueur à sec dans une étuve. Ce corps de composition variable forme des écailles amorphes brillantes, de teinte grenat.

Citrate de fer ammoniacal. — On met en digestion pendant quelque temps 100 gr. d'acide citrique avec une quantité d'hydrate de fer représentant 53 gr. et 16 à 20 gr. d'ammoniaque dissoute. On filtre, on évapore à consistance de sirop, et on verse la matière dans des assiettes que l'on place à l'étuve. Cette substance se solidifie en écailles si la température est peu élevée et qu'il n'y ait qu'une couche de liquide extrêmement mince.

ACIDE LACTIQUE.

$C^8H^6O^6 = 90.$

320. La découverte de cet acide est due à Scheele, qui le retira du lait aigri. Il existe dans un grand nombre de produits qui ont subi la fermentation, la choucroûte, les jus de betteraves, et dans diverses matières végétales, la ciguë, la noix vomique.

On l'a trouvé dans plusieurs liquides animaux, dans le sang, dans l'urine, dans le liquide qui imprègne les muscles. C'est ce corps qui donne la réaction acide au lait abandonné à lui-même. L'acide lactique retiré de la chair paraît donner avec certaines bases des sels différents de ceux que produit l'acide lactique ordinaire, et on le désigne quelquefois sous le nom d'acide *paralactique.*

Ainsi le lactate de chaux est plus soluble que le paralactate, et sa formule est $C^6 H^5O^5CaO + 5HO$, tandis que le paralactate est représenté par $C^6H^5O^5CaO + 4HO$. Le lactate de zinc serait moins soluble que le paralactate, et sa formule serait $C^6H^5O^5ZnO + 3\,HO$, tandis que le paralactate aurait pour composition $C^6H^5O^5ZnO + 2\,HO$.

Pour préparer cet acide, on dissout du sucre de lait dans du petit lait; on ajoute de la craie à ce mélange et on l'abandonne pendant huit à dix jours à une température de 30° à 35°. On remplace quelquefois le sucre de lait par du glucose, ou du sucre de canne, et on aide à la fermentation en ajoutant du fromage.

Il se développe un ferment spécial (*ferment lactique*), qui transforme le sucre en acide lactique; mais la fermentation s'arrêterait bientôt si la liqueur devenait acide, et c'est pour cette raison qu'on maintient un excès de carbonate de chaux dans la liqueur. On peut aussi remplacer ce sel par du bi-carbonate de soude, qu'on ajoute chaque jour pour sursaturer l'acide.

Cet acide a été produit artificiellement par M. Wurtz en faisant agir le propylglycol sur le noir de platine,

$$O^4 + \underbrace{C^6H^8O^4}_{\text{propylglycol}} = C^6H^6O^6 + H^2O^2.$$

Il est à ce glycol ce que l'acide acétique est à l'alcool ordinaire.

L'acide lactique est un liquide incolore, sirupeux. Vers 130° il se change en acide lactique anhydre, $C^{12}H^{10}O^{10}$, et vers 250° il fournit un corps cristallisé, nommé *lactide*, dont la formule est $C^{6}H^{4}O^{4}$. Cette substance est cristallisée, peu soluble dans l'eau, fusible au-dessus de 100°. Elle régénère l'acide lactique en présence de l'eau.

L'acide lactique a la propriété de dissoudre le phosphate de chaux.

L'acide lactique soumis à des agents réducteurs donne l'acide propionique. L'acide propionique bromé fournit l'acide lactique sous l'influence des alcalis.

Lactate de fer. — Les lactates sont solubles dans l'eau. Le lactate de fer est employé en médecine. Les dragées de Gélis et Conté en renferment 0gr,05. On le prépare en dissolvant 10 p. de lactate de chaux dans le double de son poids d'eau bouillante, et en y mêlant 9 p. de sulfate de protoxyde de fer. On ajoute de l'alcool au liquide pour précipiter tout le sulfate de chaux, et on évapore à cristallisation.

ACIDE URIQUE.

$C^{10}H^{4}Az^{4}O^{6} = 168.$

321. Cet acide existe dans l'urine de l'homme et des carnivores. Dans l'urine des herbivores l'acide urique est remplacé par l'acide hippurique. L'acide urique est toujours en petite quantité dans l'urine humaine. L'urine des personnes sédentaires et dont la nourriture est très azotée et très substantielle en contient plus que celle des individus dont la vie est très active et dont le régime est moins succulent. Dans ce dernier cas l'acide urique est brûlé et changé en urée, de sorte que la proportion de l'acide décroît quand la quantité d'urée s'accroît; aussi les calculs d'acide urique se déclarent-ils chez les personnes dont la nourriture est forte et la profession peu fatigante.

Les excréments des oiseaux en renferment une proportion considérable, ceux des ophidiens en sont formés presque exclusivement.

Pour le préparer on fait bouillir pendant quelques heures une dissolution alcaline étendue avec du guano, des excréments de boa, ou des calculs uriques finement pulvérisés. On filtre, puis on sursature la solution par l'acide chlor-

hydrique : l'acide urique se précipite en flocons, qui se transforment en petits cristaux. Ces cristaux sont sans odeur ni couleur.

Ils sont à peu près insolubles dans l'éther et dans l'alcool. Il faut environ 1500 p. d'eau pour en dissoudre une partie.

Ce corps fournit à la distillation de l'urée et d'autres composés cyaniques. L'acide urique chauffé en présence de l'eau et du bioxyde de plomb fournit de l'urée et une substance nommée l'*allantoïne*, que l'on a rencontrée dans l'urine du veau. Sa formule est $C^4H^3Az^2O^3$.

S l'on verse 1 partie d'acide urique dans 4 fois son poids d'acide nitrique à 1,45 en refroidissant il se sépare de petits cristaux d'une matière nommée l'*alloxane*, dont la formule est $C^8H^2Az^2O^8 + H^2O^2$. Ce corps est devenu, entre les mains de MM. Wohler et Liebig, l'origine d'une foule de dérivés tres intéressants, l'*alloxantine*, les acides *alloxanique*, *parabanique*, *thionurique*, *dialurique*, et enfin d'un magnifique corps pourpre, la *murexide*. Ces dérivés eux-mêmes ont donné naissance à de nombreux travaux, et à des reproductions synthétiques dues surtout à M. Grimaux.

On utilise la richesse de cette couleur pour reconnaître l'acide urique. A cet effet, on chauffe pendant quelques instants des traces d'acide urique dans un verre de montre avec une à deux gouttes d'acide nitrique on évapore l'excès d'acide, et on expose le résidu sec à de la vapeur d'ammoniaque en plaçant le verre dans une capsule contenant quelques gouttes d'ammoniaque. On voit alors apparaître une nuance pourpre ou rose très belle.

ACIDE HIPPURIQUE.

$C^{18}H^9AzO^6$.

321 *bis*. L'urine des herbivores renferme une notable proportion de cet acide, qui existe en petite quantité dans l'urine humaine; une nourriture frugivore l'augmente beaucoup. Pour le préparer on fait bouillir l'urine de cheval ou de vache avec un lait de chaux; on filtre, puis on évapore au dixième. On mêle le résidu avec un grand excès d'acide chlorhydrique, et on laisse reposer dix à douze heures. L'acide hippurique impur précipité est redissous dans la soude et précipité une seconde fois par l'acide chlorhydrique. On ajoute du noir animal à la solution saline si la teinte brune persiste. M. Des-

saignes a préparé cet acide artificiellement en faisant agir le glycocolle zincique sur le chlorure de benzoïle :

$$C^4H^4ZnAzO^4 + C^{14}H^5O^2Cl = C^{18}H^9AzO^6 + ZnCl.$$

L'acide hippurique forme des prismes incolores exigeant 600 p. d'eau froide pour se dissoudre, mais très solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. Il se décompose à 240°, et l'on trouve de l'acide benzoïque et de l'acide cyanhydrique dans le produit distillé.

Soumis à l'action des réactifs oxydants, il fournit des composés benzoïques : ainsi, le mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, ou le chlorure de chaux traité par un acide, le transforment en acide benzoïque, acide carbonique, etc. Le peroxyde de plomb en présence de l'eau le change en benzamide. L'acide azoteux donne avec lui de l'acide benzoglycollique.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau acide, il se change en glycocolle et en acide benzoïque :

$$C^{18}H^9AzO^6 + H^2O^2 = C^4H^5AzO^4 + C^{14}H^6O^4.$$

La même transformation a lieu sous l'influence de certains ferments.

ALCALOIDES POLYATOMIQUES.

322. Il existe des bases polyatomiques qui sont aux bases monoatomiques ce que les alcools polyatomiques sont aux alcools monoatomiques. Elles dérivent de plusieurs équivalents d'ammoniaque, de même que les alcools et les acides polyatomiques dérivent de plusieurs équivalents d'eau.

M. Cloez avait obtenu les premières par l'action du bromure d'éthylène sur la potasse en dissolution alcoolique, M. Hofmann a établi leur véritable formule. On les nomme des *polyamines* (274).

Exemple:

la diamine éthylénique....... $Az^2 \left\{ \begin{array}{c} (C^4H^4)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right.$

la diamine diéthylénique...... $Az^2 \left\{ \begin{array}{c} (C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \\ H^2 \end{array} \right.$

la diamine triéthylénique..... $Az^2 \begin{cases} (C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \end{cases}$

Il existe pareillement des combinaisons polyatomiques d'alcaloïdes et d'amides, et des amides polyatomiques (*polyamides* (274 *bis*).

URÉE.

$C^2H^4Az^2O^2 = 60.$

323. Parmi les polyamides il existe une substance naturelle très importante, l'urée. On peut la représenter par la formule

$$Az^2 \begin{cases} (C^2O^2)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{cases}$$

Rouelle le jeune a retiré de l'urine ce corps à l'état impur. Fourcroy et Vauquelin l'en ont extrait à l'état de pureté. M. Wohler, en 1828, l'a préparé artificiellement par une synthèse d'autant plus remarquable que c'est une des premières qui aient été réalisées.

L'urée constitue l'élément le plus important de l'urine humaine et de l'urine des mammifères. On l'a trouvée en petite quantité dans la plupart des liquides de l'économie.

C'est un produit d'excrétion. De même que l'hydrogène et le charbon, qui ont joué leur rôle dans l'organisme, s'échappent, surtout à l'état d'eau et d'acide carbonique, l'azote est éliminé du corps, principalement sous forme d'urée.

Pour la retirer de l'urine on concentre ce liquide au dixième, et on y ajoute après refroidissement un excès d'acide nitrique. Il se forme des cristaux bruns de nitrate d'urée : on les égoutte, on les exprime, puis on les redissout dans l'eau qu'on porte à l'ébullition avec du noir animal. On filtre, puis on concentre la liqueur, qui dépose des cristaux de nitrate d'urée.

Ce sel est dissous dans une proportion d'eau aussi faible que possible, et la liqueur est traitée par du carbonate de baryte ou par une solution concentrée de carbonate de potasse : l'urée est mise en liberté, et il se forme de l'azotate de baryte ou de potasse. On arrête l'addition du sel quand il ne se dégage plus d'acide carbonique, on évapore la liqueur à sec, et on épuise le résidu par l'alcool absolu, qui ne dissout que l'urée.

La méthode synthétique de M. Wohler consiste à préparer du cyanate d'ammoniaque : ce corps est isomérique de l'urée,

$$\text{Cyanate d'ammoniaque} = C^2AzOAzH^4O \text{ ou } C^2(AzH^4)AzO^2.$$

Il se transforme spontanément en urée. Chauffez sur une plaque de tôle 28 p. de prussiate jaune et 14 p. de bioxyde de manganèse, réduits l'un et l'autre à l'état de poudre fine et très secs, jusqu'à ce que ce mélange devienne pâteux. Épuisez avec de l'eau froide la masse refroidie et pulvérisée, et ajoutez à la liqueur 20 p. de sulfate d'ammoniaque. Évaporez la liqueur au bain-marie, et reprenez le résidu sec par de l'alcool bouillant; l'urée cristallise par l'évaporation spontanée de l'alcool.

M. Williamson a montré que si l'on chauffe faiblement de l'oxamide avec de l'oxyde de mercure il se forme de l'urée,

$$2\,HgO + C^4H^4Az^2O^4 = C^2H^4Az^2O^2 + C^2O^4 + Hg^2.$$

L'urée s'obtient encore dans diverses autres réactions, et notamment avec le cyanogène et l'eau, et avec certains dérivés de l'acide urique.

L'urée forme des prismes du système tétragonal, incolores, sans odeur et doués d'une saveur fraîche. Elle est soluble dans son poids d'eau à 15°, dans son poids d'alcool bouillant et dans 5 p. d'alcool à 80° froid, elle se dissout à peine dans l'éther. Ces solutions sont neutres.

L'urée fond à 120°. Vers 150° elle se décompose en donnant du carbonate d'ammoniaque, de l'ammélide $C^6O^2H^4Az^5$, et du biuret $C^4O^4H^5Az^3$.

Les agents oxydants décomposent l'urée : ainsi un courant de chlore attaque la solution d'urée d'après l'égalité suivante :

$$Cl^6 + H^2O^2 + C^2H^4Az^2O^2 = 6\,(HCl) + Az^2 + C^2O^4.$$

L'acide azoteux, l'acide nitrique nitreux, l'azotate mercureux donnent :

$$2\,AzO^3 + C^2H^4Az^2O^2 = 2\,(H^2O^2) + C^2O^4 + Az^4.$$

L'urée chauffée vers 140° avec de l'eau dans un tube scellé se transforme en ammoniaque et en acide carbonique :

$$H^2O^2 + C^2H^4Az^2O^2 = C^2O^4 + 2\,AzH^3.$$

La même transformation a lieu lorsqu'on chauffe l'urée avec de l'acide sulfurique concentré et lorsqu'on la fond en présence de la potasse. Cette hydratation se déclare enfin spontanément

en présence des matières azotées de l'urine, et il faut attribuer à cette circonstance :

1° L'alcalinité qui se développe dans les urines abandonnées à l'air ;

2° L'excellence des engrais que l'industrie retire aujourd'hui des urines.

L'urée ne s'unit pas à tous les acides ; ainsi, on n'est pas parvenu à la combiner aux acides carbonique, chlorique, lactique et urique. L'azotate, le chlorhydrate, l'oxalate d'urée sont cristallins. L'azotate d'urée $C^2H^4Az^2O^2HOAzO^5$ forme des prismes incolores, peu solubles dans l'eau froide, rougissant le tournesol et décomposant les carbonates.

L'urée forme aussi des combinaisons avec l'oxyde de mercure, l'oxyde d'argent, le chlorure de sodium, l'azotate de mercure, l'azotate d'argent, etc.

Urées composées. — M. Wurtz a montré que l'hydrogène de l'urée pouvait être remplacé par les groupes composés C^2H^3, C^4H^5, $C^{12}H^5$, etc.

1° De même que l'acide cyanique traité par l'ammoniaque fournit de l'urée,

$$C^2(H)AzO^2 + AzH^3 = C^2O^2Az^2H^4,$$

les éthers cyaniques traités par l'ammoniaque donnent des urées composées,

$$\underbrace{C^2(C^2H^3)AzO^2}_{\text{éther méthyl-cyanique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^2O^2Az^2H^3(C^2H^3)}_{\text{méthylurée.}}.$$

2° L'acide cyanique peut attaquer les ammoniaques composées pour produire des urées composées,

$$C^2HAzO^2 + \underbrace{Az(C^2H^3)H^2}_{\text{méthylamine.}} = \underbrace{C^2O^2Az^2H^3(C^2H^3)}_{\text{méthylurée.}}.$$

M. Hofmann a obtenu des urées dans lesquelles l'azote est remplacé partiellement par le phosphore.

L'action de l'eau sur les éthers cyaniques donne des urées où il y a deux équivalents de méthyle, d'éthyle substitués et non pas un seul comme dans les cas précédents.

$$\underbrace{2(C^2(C^2H^3)AzO^2)}_{\text{éther méthyl-cyanique.}} + H^2O^2 = C^2O^4 + \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2O^2)'' \\ (C^2H^3)^2 \\ H^2\end{matrix}\right.}_{\text{diméthylurée.}}.$$

On obtient mieux ces corps-là en faisant agir la méthylamine, l'éthylamine, etc., sur les éthers cyaniques. Ainsi :

$$\underbrace{Az(C^2H^3)H^2}_{\text{méthylamine.}} + \underbrace{C^2(C^2H^3)AzO^2}_{\text{éther méthylcyanique.}} = Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2O^2)'' \\ (C^2H^3)^2 \\ H^2 \end{array} \right.$$

En faisant agir la diméthylamine sur l'éther méthylcyanique, on obtiendra

$$\text{la triméthylurée : } Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2O^2)^2 \\ (C^2H^3)^2 \\ (C^2H^3)H \end{array} \right.$$

Enfin, en faisant agir des vapeurs cyaniques sur l'hydrate $(C^2H^3)^4OHO$, on obtiendra

$$\text{la tétraméthylurée : } Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2O^2)'' \\ (C^2H^3)^4 \end{array} \right.$$

Les élèves, en s'exerçant un peu à lire et à faire ces formules, comprendront rapidement ces méthodes de formation des urées et verront à quel nombre immense de composés elles doivent conduire par l'introduction des divers radicaux, méthyle, éthyle, amyle, etc.

SUCRES.

324. L'étude des sucres se lie à l'étude des alcools polyatomiques, car nous avons dit qu'on pouvait envisager certains d'entre eux comme des alcools polyatomiques.

On donne le nom général de *sucres* à des corps qui ont la propriété de fermenter, c'est-à-dire de se dédoubler directement ou indirectement en divers produits dont les principaux sont l'alcool et l'acide carbonique (244 *bis*).

Les fermentations proprement dites exigent pour s'opérer la présence de certains végétaux ou animaux microscopiques, et M. Pasteur a établi que les fermentations sont des phénomènes corrélatifs du développement vital de ces êtres.

On peut les diviser en trois classes. La première renferme des sucres dans lesquels la proportion d'hydrogène est prédominante sur la quantité nécessaire pour faire de l'eau avec l'oxygène. Elle contient :

la *mannite*...............	$C^{12}H^{14}O^{12}$	extraite de la manne,
la *dulcite* ou *mélampyrite*.	$C^{12}H^{14}O^{12}$	venant de Madagascar,
la *pinite*.................	$C^{12}H^{12}O^{10}$	retirée d'un pin de Californie,
la *quercite*...............	$C^{12}H^{12}O^{10}$	extraite des glands.

Ces corps ne fermentent pas au contact de la levure de bière seule; mais en présence d'un ferment approprié et du carbonate de chaux ils fournissent de l'alcool, de l'acide carbonique et de l'hydrogène.

Les sucres de la seconde et de la troisième classe renferment l'hydrogène et l'oxygène dans le rapport où ils sont dans l'eau.

L'une comprend les glucoses, corps isomères dont la formule générale est

$$C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Parmi eux nous distinguerons :

le *glucose* ordinaire ou sucre de raisin, d'amidon,
le *lévulose*, qui associé au glucose forme le sucre interverti,
le *maltose*, retiré du malt,

le *galactose*, qui s'obtient en traitant le sucre de lait ou les gommes par les acides étendus,
l'*eucalyne*, résultant de l'action du mélitose sur la levure de bière,
le *sorbine*, qui existe dans les baies de sorbier,
l'*inosite*, qui se trouve dans l'embryon des jeunes plantes et dans la chair,
le *lactose* ou *sucre de lait*.

Les glucoses peuvent être divisés en deux séries. La première comprend des corps qui, par oxydation ménagée, donnent de l'acide saccharique et qui, par hydrogénation au moyen de l'amalgame de sodium, produisent de la mannite (*glucose ordinaire, lévulose*). La seconde renferme des substances qui, par oxydation, fournissent de l'acide mucique et qui, par hydrogénation, donnent de l'acide mucique (*galactose, lactose*) (331).

La troisième classe de sucres renferme des corps dont la formule générale est $C^{12} H^{11} O^{11}$, et qui ont été nommés *saccharoses* par M. Berthelot. Elle contient, outre le sucre de canne, trois espèces, nommées

le *mélitose*, exsudation de divers eucalyptus,
le *tréhalose* ou *mycose*, retiré d'une manne de Turquie et de certains champignons,
le *mélézitose*, extrait d'une exsudation de mélèze.

Les sucres des deux premières classes ont été rangés par M. Berthelot parmi les alcools polyatomiques.

Les saccharoses sont, d'après ce chimiste, des éthers mixtes de deux glucoses. En effet le sucre de canne, soumis à l'action de la levure de bière, se transforme, avant de subir la fermentation, en glucose ordinaire et en lévulose; il en est de même sous l'influence des acides étendus. Il y a fixation d'eau dans cette réaction :

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{sucre de canne.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{glucose.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{lévulose.}}.$$

Les acides dédoublent pareillement le mélitose en galactose et en eucalyne.

MANNITE.

$C^{12}H^{14}O^{12}$.

325. Ce corps existe tout formé dans une exsudation de plu-

sieurs sortes de frênes (*fraxinus rotundifolia*, *fr. ornus*), appelée la *manne*, et il en forme la majeure partie.

Les champignons, les algues, le suc de la plupart des arbres fruitiers, de l'oignon, de l'asperge, du céleri, etc., en contiennent aussi. Pour le préparer, on dissout de la manne dans la moitié de son poids d'eau, on y ajoute un peu de blanc d'œuf, on fait bouillir, et on filtre. Il se dépose par le refroidissement des cristaux colorés, qu'on exprime et qu'on redissout dans l'eau chaude. On décolore la solution par le noir et on filtre bouillant. La liqueur cristallise par le refroidissement.

La mannite s'obtient artificiellement en faisant fermenter du glucose avec du lait et de la craie. Il se forme de la mannite soluble et du lactate de chaux qui se précipite.

M. Linnemann l'a préparée aussi en faisant agir l'amalgame de sodium en présence de l'eau sur le lévulose,

$$H^2 + C^{12}H^{12}O^{12} = C^{12}H^{14}O^{12}.$$

La mannite cristallise en prismes du système rhombique, sa saveur est douce. Elle se dissout dans 7 fois son poids d'eau froide, elle est très peu soluble dans l'alcool et elle ne se dissout pas dans l'éther. Les solutions sont optiquement inactives.

La mannite fond vers 165°. Vers 200° elle fournit une certaine quantité d'une matière nommée la *mannitane*, $C^{12} H^{12} O^{10}$. Elle s'oxyde en présence du noir de platine, et elle donne alors un acide incristallisable nommé l'*acide mannitique*. L'acide azotique bouillant la change en acide saccharique et en acide oxalique.

La mannite forme des combinaisons diverses avec les alcalis et d'autres oxydes. Elle s'unit aussi avec des sels, car si l'on verse un alcali dans du sulfate de cuivre mélangé de mannite, la liqueur bleuit et l'oxyde de cuivre n'est pas précipité.

La mannite ne fermente pas dans les conditions ordinaires. Elle fournit du glucose à la longue dans certaines circonstances, et par suite elle est susceptible d'éprouver la fermentation alcoolique.

La mannite triturée avec un peu d'acide azotique se change en un corps insoluble dans l'eau, appelée la *nitromannite*, que

$$\left.\begin{matrix}(C^{12}H^8)\\(AzO^4)^6\end{matrix}\right\} O^{12},$$

l'on peut considérer comme un éther de la mannite. Avec les

acides organiques on obtient des éthers qui ne sont pas, à proprement parler, des éthers de la mannite. Cette substance perd deux équivalents d'eau pour donner la mannitane, et c'est la mannitane qui réagit sur les acides,

$$\text{Mannitane......}\quad \left.\begin{matrix}(C^{12}H^{8})\\ H^{4}\end{matrix}\right\} O^{10}.$$

Elle se comporte comme un alcool pentatomique.

La mannitane se retire de ces éthers par la saponification au moyen d'une solution bouillante de baryte.

La dulcite est très analogue à la mannite. Elle en diffère en ce point saillant qu'avec l'acide nitrique elle fournit de l'acide mucique (331).

GLUCOSES.

$C^{12}H^{12}O^{12}$.

326. Ces composés peuvent être considérés comme des hydrates de carbone.

Le glucose ordinaire est une matière cristallisée qui se trouve dans le miel, dans les figues et dans les fruits sucrés, mêlée à un autre glucose incristallisable. On l'a trouvé dans le foie, dans la plupart des liquides de l'économie; il constitue le principe sucré de l'urine des diabétiques.

On l'obtient par le dédoublement de la salicine, du tannin et de diverses substances qu'on a nommées pour cette raison des *glucosides*.

La cellulose des végétaux, l'enveloppe des animaux inférieurs (*chitine* et *tunicine*), le principe glycogène du foie en fournissent par l'action de l'eau acidulée.

On le fabrique exclusivement par l'action de l'amidon ou de la fécule sur l'acide sulfurique étendu. On introduit dans des cuves en bois de l'eau ordinaire contenant 4 à 8 pour 100 d'acide sulfurique, et on porte ce liquide à l'ébullition au moyen d'un courant de vapeur d'eau surchauffée qui arrive dans le fond du vase par de petites ouvertures percées dans un tube en plomb. Avant que cette eau arrive à l'ébullition on y verse de l'amidon ou de la fécule délayée dans l'eau, et l'on continue l'ébullition tant qu'une petite quantité de ce liquide refroidi se colore en bleu ou en violet au contact de la solution d'iode.

L'acide sulfurique ne subit aucune altération pendant cette transformation. On le sature alors par la craie, on laisse éclaircir

le liquide, on le décolore par un passage sur des filtres de noir animal, et on l'évapore jusqu'à 41° B. : le glucose cristallise en masses compactes. Souvent on se contente de l'évaporer à 3°, et on a un sirop connu sous le nom de *sirop de fécule*.

Le miel, traité par l'alcool concentré froid qui dissout le sucre incristallisable, fournit aussi du glucose.

Les cristaux de glucose sont petits, opaques, mal définis. Ils sont représentés par la formule,

$$C^{12}H^{12}O^{12}, 2\,HO,$$

mais on peut les obtenir avec la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ par leur précipitation dans l'acool concentré bouillant. Cette eau s'échappe aussi lorsqu'on chauffe le glucose vers 100°.

Il est soluble à froid dans un poids d'eau un peu plus fort que le sien. L'alcool faible le dissout assez bien; il est très peu soluble dans l'alcool concentré froid, il se dissout assez bien dans l'alcool bouillant. Sa solution dévie à droite le plan de polarisation de la lumière; ce pouvoir rotatoire diminue lentement à froid, et rapidement à la température d'ébullition.

Le glucose chauffé vers 170° se comporte comme la mannite, car M. Gélis a reconnu qu'il perd deux équivalents d'eau; le corps formé $C^{12}H^{10}O^{10}$, appelé la *glucosane*, reproduit le glucose par ébullition avec l'eau acide. Le glucose chauffé plus fortement fournit des substances brunes. L'acide nitrique étendu bouilli avec du glucose fournit de l'acide saccharique et de l'acide oxalique. L'acide nitrique fumant produit un corps très explosible. L'acide chlorhydrique le brunit. L'acide sulfurique étendu donne un acide double (*sulfoglucique*). L'acide sulfurique concentré le charbonne.

Le glucose oxydé avec ménagement fournit de l'acide saccharique. Soumis à l'action de l'amalgame de sodium il donne divers produits parmi lesquels se trouve la mannite (*M. G. Bouchardat*).

Le glucose chauffé à 100° avec de l'acide butyrique et d'autres acides perd de l'eau, et la glucosane formée réagit sur l'acide pour donner un éther,

Saccharide ou glucosane dibutyrique... $\left.\begin{matrix}(C^{12}H^{6}) \\ (C^{8}H^{7}O^{2})H^{2}\end{matrix}\right\} O^{10}.$

Ce corps et les autres *saccharides* se dédoublent, sous l'influence de l'ébullition avec de l'eau acide, en acide et en glucose.

Le glucose s'unit au sel marin et donne plusieurs composés cristallisés.

Le glucose forme des combinaisons peu stables avec les bases alcalino-terreuses et métalliques :

$$C^{12}H^{10}CaO^{12},$$
$$C^{12}H^{11}BaO^{12}, \text{ etc.}$$

M. Peligot a montré que les solutions de ces glucosates se changent peu à peu en sels d'un acide spécial, l'acide *glucique*, dont la formule serait $C^{24}H^{18}O^{18}$.

L'altération du glucose est beaucoup plus rapide si on chauffe ces solutions et surtout si l'on remplace ces bases par les alcalis. Lorsqu'on chauffe une solution de glucose avec une solution concentrée de potasse, la liqueur passe au jaune puis elle brunit fortement ; suivant M. Peligot il se formerait de l'acide glucique et de l'acide mélassique. On tire parti de cette réaction pour reconnaître le glucose.

On utilise surtout à cet effet son pouvoir réducteur sur les sels de cuivre.

L'acétate de cuivre dissous est réduit à l'état de sous-oxyde par l'ébullition avec ce sucre.

Cette action, fort lente avec les sels de cuivre à acides minéraux, devient rapide et complète en présence des alcalis. Lorsqu'on ajoute du glucose à une solution de sulfate de cuivre, ce sel n'est plus précipité par la potasse. Si l'on chauffe cette liqueur elle dépose du sous-oxyde de cuivre.

La réaction est plus sensible avec les sels de cuivre à acides organiques, et l'on se sert, soit d'un mélange de sulfate de cuivre, de sel de Seignette et de soude (*M. Fehling*), soit d'une solution de tartrate de cuivre dans la potasse (*M. Barreswil*) (330).

On peut encore reconnaître le glucose en versant dans le liquide sucré de l'azotate de bismuth puis un excès de potasse ; si l'on chauffe on obtient un précipité noir de bismuth. Le glucose réduit aussi les sels de mercure, d'argent et d'or.

Nous verrons comment on opère le dosage du glucose (330 *bis* et 391).

327. **Lévulose,** $C^{12}H^{12}O^{12}$. — On donne ce nom à une variété de glucose incristallisable qui existe dans plusieurs fruits. On l'obtient par l'ébullition de l'inuline avec l'eau, ou mieux on la retire du sucre de canne, par l'action des acides étendus.

Lorsqu'on traite une solution de sucre ordinaire par de l'eau

acidulée faiblement et qu'on porte le mélange à l'ébullition on constate que la liqueur, de dextrogyre qu'elle était, est devenue lévogyre : on dit que le sucre est interverti. L'explication de cet intervertissement est simple : cette solution lévogyre n'est pas un produit simple, c'est un mélange à poids égaux de glucose dextrogyre et de glucose lévogyre (*lévulose*), dont le pouvoir rotatoire est plus considérable que celui du glucose dextrogyre (*M. Buignet*).

Pour démontrer ce fait, et pour extraire le lévulose du sucre interverti, on mélange la dissolution avec un excès de chaux éteinte : il se forme du lévulosate de chaux insoluble et du glucosate soluble. On sépare ce dernier par le filtre et on lave le lévulosate, puis on le décompose par l'acide oxalique. On sépare l'oxalate de chaux insoluble et on obtient une solution de lévulose. Ce corps est amorphe et fermentescible. Lorsqu'on le chauffe vers 180° il perd H^2O^2, et se change en une substance amorphe, nommée *lévulosane*.

328. **Galactose**, $C^{12}H^{12}O^{12}$. — Ce corps se produit lorsqu'on fait bouillir pendant deux à trois heures du sucre de lait avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Le galactose est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; l'acide nitrique le transforme en acide mucique.

INOSITE.

$C^{12}H^{12}O^{12} + 2H^2O^2$.

329. Cette substance existe dans plusieurs organes des animaux, dans certaines urines, et elle forme la partie constituante du liquide dont les muscles sont imprégnés.

Elle est inactive sur la lumière polarisée.

SACCHARINE.

Cette matière, récemment isolée par M. Peligot, résulte de l'action des alcalis sur le sucre interverti, sur le glucose et sur le lévulose.

Ce corps a la composition du saccharose et est dextrogyre comme ce dernier : son pouvoir rotatoire est de 93°5, tandis que celui du saccharose est 67°18'.

Il est remarquable par sa grande stabilité : ainsi il ne fermente pas; il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique même après une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique dilué;

il s'attaque difficilement par l'acide sulfurique et par la potasse concentrée; l'acide azotique, le permanganate de potasse ne l'oxydent qu'avec peine.

SACCHAROSES.

SUCRE ORDINAIRE.

$C^{12}H^{11}O^{11}$.

330. Ce corps existe dans un grand nombre de végétaux. On le retire presque exclusivement de la canne à sucre et de la betterave.

La canne, *arundo saccharifera*, renferme 17 à 20 pour 100 de sucre. Pour l'en extraire on écrase la canne, puis on exprime le jus qui est nommé le *vesou*. Ce suc représente 60 à 65 pour 100 du poids de la canne ; il s'altérerait rapidement à l'air si l'on ne se hâtait pas de le porter à 70° avec une petite quantité de chaux (*défécation*). Le jus se recouvre d'écume, et dépose diverses matières, albuminoïdes ou autres, précipitées par la chaux. On le décante dans d'autres chaudières, où il est évaporé rapidement. Le sucre cristallise. On évapore l'eau mère tant qu'elle fournit des cristaux : le liquide brun restant est la mélasse. Le sucre ainsi obtenu est jaune (*cassonade*), il est raffiné sur les lieux de consommation.

La betterave la plus riche en sucre est celle de Silésie, à collet rouge. Elle renferme environ 10 pour 100 de sucre.

La betterave lavée est réduite en pulpe par une râpe mue à la vapeur. La pulpe énergiquement comprimée fournit près de 80 pour 100 de jus.

Ce jus est porté aussitôt à la température de 70° avec de la chaux. Cette opération, que nous avons nommée défécation, a pour but de coaguler l'albumine par la chaleur, et de précipiter à l'état de sels calcaires insolubles divers acides contenus dans le jus (*pectique*, *malique*, etc.). On décante le liquide, on le filtre sur du noir animal, on l'évapore jusqu'à 30° ou 31° Baumé, puis on le passe une seconde fois dans des colonnes de noir, et on le cuit jusqu'à ce qu'il marque 32°. Comme la chaleur et l'action de l'air brunissent ce sirop et changent le sucre cristallisable en mélasse, en opère aujourd'hui la cuite dans le vide. Le liquide est alors porté dans les formes, c'est-à-dire dans des cônes en terre ou en zinc dont la pointe est bouchée par un tampon de bois. La cristallisation a lieu, mais comme, malgré toutes les précautions, il s'est formé du sucre incristallisable, on égoutte les pains

en enlevant le tampon, et on les lave avec une solution de sucre pur saturée, qu'on appelle la *clairce,* qui entraîne les liquides bruns.

Ces liquides soumis à la cuisson donnent des cristaux moins blancs. Aujourd'hui on les purifie en les soumettant à une rotation extrêmement rapide dans des appareils (*toupies*, *turbines*) dont les parois sont des toiles métalliques ; sous l'influence de la force centrifuge la mélasse s'échappe au dehors, et le sucre est blanchi presque complètement.

Les dernières mélasses servent à faire de l'alcool. Les cassonades de canne et les sucres de betterave qui ne sont pas complètement blancs sont raffinés. Cette opération consiste en une dissolution dans l'eau et en une clarification qui se fait en portant le sucre dissous à l'ébullition au contact de sang de bœuf. On décolore les liqueurs au noir, on les cuit dans le vide, on les clairce, et enfin on passe à la toupie les derniers produits.

Le sucre cristallise en beaux prismes du système klinorhombique, qu'on obtient en cuisant lentement un jus sucré dans une étuve : c'est le sucre *candi*. Le sucre ordinaire est en cristaux très petits, parce qu'on l'a fait cristalliser très rapidement.

L'eau froide dissout trois fois son poids de sucre, l'eau chaude le dissout en toutes proportions, et donne une matière sirupeuse. L'alcool absolu et l'éther ne le dissolvent pas à froid, l'alcool étendu en dissout d'autant plus qu'il est plus aqueux. Ces solutions sont dextrogyres.

Le sucre fond vers 180° et donne un liquide qui se prend par le refroidissement en une masse vitreuse, nommée le *sucre d'orge,* qui s'opacifie peu à peu à la longue en cristallisant.

Le sucre chauffé à quelques degrés au-dessus de ce point se transforme en glucose et en lévulosane :

$$C^{24}H^{22}O^{22} = C^{12}H^{12}O^{12} + \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{lévulosane}}.$$

Vers 190° le sucre perd de l'eau, brunit, et donne finalement une matière brune que chacun connaît sous le nom de *caramel*. D'après M. Gélis il se formerait trois produits de déshydratation (*caramélane, caramélène, caraméline*). A une température de 230° à 250°, le sucre se décompose en oxyde de carbone, acide carbonique, carbures d'hydrogène et divers produits empyreumatiques.

Le sucre se transforme, lentement à froid, rapidement vers 80°,

au contact des acides dilués, en sucre interverti. Une ébullition longtemps prolongée brunit la solution et donne des produits ulmiques. En présence du bioxyde de manganèse ou du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique il fournit de l'acide formique. L'acide azotique concentré le transforme en acide oxalique.

Le sucre réagit sur l'eau de baryte, sur l'eau de chaux, et donne divers composés appelés *sucrates* ou *saccharates*.

Les solutions de ces sucrates sont décomposées par l'acide carbonique : le sucre est régénéré. M. Rousseau a tiré parti de cette propriété dans la fabrication du sucre.

On connaît aussi un sucrate de plomb, qui a pour formule $C^{24}H^{13}Pb^{4}O^{22}$.

M. Peligot, à qui l'on doit l'étude de la plupart de ces composés, a obtenu également une combinaison de sucre et de sel : c'est un corps déliquescent.

Le sucre ne noircit pas sous l'influence des solutions alcalines; il est attaqué par les alcalis fondus, et il donne de l'acide acétique et de l'acide propionique. Il ne fermente pas immédiatement au contact de la levure de bière (244 *bis*).

330 *bis*. **Analyse des sucres.** — Le sucre ordinaire se distingue facilement du glucose. 1° Il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique (326). 2° Il ne brunit pas en présence des alcalis. 3° Sous l'influence des acides dilués, des ferments, son pouvoir rotatoire change de signe : de dextrogyre il devient lévogyre (327).

L'analyse *commerciale* des sucres bruts se fait à Paris de la façon suivante. On dose l'eau, les sels, le sucre ordinaire. S'il y avait des quantités sensibles de glucose (ce qui se présente pour les sucres exotiques) il faudrait les déterminer.

1° *Eau*. On pèse dans une capsule 4 gr. de sucre et on les chauffe dans une étuve vers 105° à 110° pendant une heure et demie environ. D'ailleurs, on ne s'arrête que lorsque deux pesées consécutives fournissent le même poids, et on pèse après le complet refroidissement. Quand le sucre contient au moins 4 p. 100 d'eau il est nécessaire de chauffer d'abord pendant une demi-heure vers 80° parce que le sucre se changerait en un sirop qu'on ne pourrait plus dessécher si on portait de suite la température à 100°.

2° *Cendres*. On pèse 4^{gr} de sucre dans une capsule de platine. On les arrose avec de l'acide sulfurique concentré que l'on verse goutte à goutte (on en met une vingtaine de gouttes), et on chauffe lentement au rouge sombre. Lorsque la matière

organique s'est détruite on chauffe un peu plus fort, sans atteindre le point de fusion de la matière minérale parce qu'alors le charbon se brûle difficilement. (Il serait plus rationnel de fondre les cendres, lorsque tout le charbon est brûlé, parce que la pesée porterait toujours sur le sulfate neutre de potasse, et ce serait une cause d'erreur évitée.) On pèse alors la capsule. Cette opération présente une certaine difficulté parce que, le poids étant faible, une petite erreur de pesée entraîne une erreur forte dans le résultat général. On atténuera cette erreur en opérant (on doit toujours le faire d'ailleurs) par double pesée.

Ces cendres doivent être fines, blanches ou rouges. Si on y trouvait des grains de sable on recommencerait le dosage en dissolvant les 4^{gr} de sucre dans l'eau, filtrant et traitant la solution par une vingtaine de gouttes d'acide sulfurique, puis évaporant à sec, etc.

3° *Sucre*. On commence par s'assurer s'il y a du glucose en faisant un des essais indiqués plus haut avec la potasse ou la liqueur cupro-potassique. Supposons ce dernier cas.

Saccharimètre. Avant d'essayer le sucre au saccharimètre il faut vérifier celui-ci. A cet effet, on remplit d'eau un des tubes de $20^{c.m.}$ qui accompagnent le saccharimètre et, après avoir placé ce tube dans l'appareil et ramené l'égalité de teinte, on fait mårcher la vis de réglage de façon que le 0 du vernier coïncide avec le 0 du cadran. L'appareil employé dans les laboratoires de l'État est le saccharimètre à pénombres de Laurent qui est un excellent instrument.

Pour vérifier le point 100 on vend avec l'appareil une plaque de quarz qui a été taillée avec une épaisseur telle qu'elle dévie exactement de 100 divisions.

Quand cette plaque est dans l'appareil, le 0 du vernier doit correspondre avec le point 100 du cadran. S'il n'en est pas ainsi, on amène le 0 du vernier à coïncider avec ce point 100, puis on tourne la vis de réglage de façon à ramener l'égalité de teinte dans les deux demi-disques.

On pèse $16^{gr},19$ de sucre dans une capsule, on les fait tomber dans un ballon jaugé de 100^{cc} et on y ajoute, en rinçant la capsule avec cette eau, environ 60^{cc} d'eau; on verse dans ce liquide, qui est toujours un peu coloré, quelques gouttes d'une solution de tannin pur (n'agissant pas sur la liqueur cupro-potassique). On agite et on verse dans la liqueur une solution de sous-acétate de plomb tant qu'il se forme un précipité, on complète les 100^{cc}, et on filtre.

On essaye la liqueur au saccharimètre dans un tube de 20c.m. et on lit le titre du sucre sur la règle de l'instrument.

Glucose. On fait usage de la liqueur cupro-potassique. On trouvera (392,393) des détails circonstanciés sur la manière de préparer cette liqueur, et de faire l'essai.

On opère sur la liqueur précédente. Supposons qu'il ait fallu 16cc de solution sucrée pour 10cc de liqueur cupro-potassique qui correspondent à 0gr,052 de glucose, on aura la richesse en glucose au moyen d'un calcul simple.

Puisqu'on a employé 16gr,19 de sucre, la quantité de glucose renfermé dans ce poids est donnée par la proportion :

$$16 : 0{,}052 :: 100 : x$$

$$\text{d'où } x = \frac{0{,}052 \times 100}{16}$$

Pour rapporter à 100 de sucre, nous posons la proportion :

$$16{,}19 : \frac{100 \times 0{,}052}{16} :: 100 : y$$

$$\text{d'où } y = \frac{100 \times 0{,}052 \times 100}{16{,}19 \times 16} = 2^{gr}{,}000$$

Ces dosages terminés, voici comment on calcule l'analyse dans les transactions entre les négociants en sucre pour évaluer le rendement que ce sucre donnera au raffinage.

Supposons qu'on ait trouvé 93 de sucre, 2,2 de cendres, 1 de glucose et 3 d'eau. On commence par enlever $\frac{1}{10}$ du poids des cendres, parce que le changement des carbonates, chlorures, etc., en sulfates en a augmenté le poids, soit 2; puis on multiplie ce nombre par 5, parce qu'on admet que les matières salines rendront incristallisable 5 fois leur poids de sucre. Le titre devient alors 93-10, duquel on retranche encore un poids égal au glucose trouvé. Ce sucre sera donc censé rendre 82 pour 100 au raffinage. Nous n'avons pas besoin d'insister sur l'arbitraire de cette interprétation surtout pour les sels qui doivent produire, suivant leur nature, des résultats très différents.

MM. Riche et Bardy ont fait connaître une nouvelle méthode d'analyse des sucres commerciaux dans laquelle l'erreur due aux matières étrangères insolubles ajoutées au sucre est évitée.

On pèse 5 fois 16gr19 de sucre = 80,95 que l'on dissout dans

une fiole de 250^{cc}. La dissolution terminée, on affleure au trait marqué 250^{cc}, l'on agite et l'on filtre. Au moyen d'une pipette dont la graduation correspond à 4^{gr} de sucre, on prélève une certaine quantité du liquide filtré que l'on place dans une capsule tarée; ce liquide, après addition d'une vingtaine de gouttes d'acide sulfurique, est évaporé dans une étuve; lorsque le charbon est desséché, on l'incinère dans un moufle.

Pour doser le sucre et le glucose, on prélève 50^{cc} du liquide filtré que l'on introduit dans une fiole de 100^{cc}, on continue l'opération comme précédemment.

L'adjonction de chlorures, de sulfates, etc. (sels solubles) se reconnaît en faisant dans le liquide filtré un dosage de chlore, d'acide sulfurique, etc.; connaissant la quantité de ces divers corps que les sucres contiennent normalement, la recherche de cette fraude est facile.

Si l'on n'avait pas de saccharimètre à sa disposition, on pourrait doser le sucre total par la liqueur de cuivre. A cet effet on opérera l'inversion comme nous la décrirons (392) dans le paragraphe intitulé *titrage de la liqueur*.

Essais des chocolats. Le chocolat pur est un mélange de cacao torréfié et décortiqué avec du sucre et des aromates. Dans les bons chocolats la proportion de cacao est de 50 pour 100 et celle de sucre de 50 p. 100. Mais le prix élevé du cacao porte les fabricants à exagérer la dose de sucre et à ajouter l'enveloppe corticale de la semence de cacao. Ce ne sont pas les seules fraudes; on en a constaté des plus variées, dont les principales sont de la fécule, divers corps gras.

Pour reconnaître la fécule, le mieux est de recourir au microscope (343); un grossissement de 100 diamètres est suffisant: les grains du cacao sont *ronds* et environ quatre fois plus petits que ceux d'amidon. Pour observer il suffit d'écraser un peu de chocolat, et de le délayer dans une goutte d'eau. Mais il est préférable d'enlever d'abord le corps gras. A cet effet on place sur du papier buvard la petite quantité de chocolat qu'on veut examiner, on l'imbibe à deux reprises avec de l'éther, on agite le papier, ou on souffle pour chasser l'éther, et on observe le résidu délayé dans l'eau.

On a chance de reconnaître les corps gras (*huile d'olive, d'arachide, d'amande*) en laissant séjourner pendant quelques jours dans un lieu chaud du chocolat pulvérisé et légèrement

humecté, étalé dans une soucoupe : on observe bientôt, dans le cas de falsification, l'odeur rance que prennent ces corps gras à l'air humide.

Si le beurre de cacao contient des graisses ou de la cire, sa solution dans 2 fois son poids d'éther ne dépose des flocons blancs qu'après un temps assez long, 10 minutes au moins.

L'essai suivant donnera une idée de la composition d'un chocolat. On en pèse 5 gr. après les avoir râpés. On les épuise à l'éther, on évapore cet éther et on prend le poids du résidu soluble. On traite par l'eau la partie insoluble dans l'éther, on évapore à sec la liqueur, et on prend le poids du résidu soluble. L'examen et le poids de ces résidus suffisent souvent pour montrer la fraude, ou du moins pour indiquer si le cacao et le sucre sont dans un rapport convenable.

SUCRE DE LAIT, LACTINE, OU LACTOSE.

$$C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2.$$

331. Pour le préparer on précipite le caséum par quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, on sépare le dépôt par le filtre, et on évapore la liqueur. Il se dépose des cristaux qu'on purifie par une redissolution et un traitement au noir.

On fabrique en Suisse beaucoup de sucre de lait en évaporant le petit-lait qui reste après la séparation du fromage.

Ce sucre est en prismes durs, croquant sous la dent, appartenant au système rhombique. Il est insoluble dans l'éther et dans l'alcool. Il faut 2 p. d'eau bouillante et 6 p. d'eau froide pour en dissoudre 1 p. Ces solutions sont dextrogyres. Vers 140° il perd H^2O^2, il brunit de 160° à 180°.

Chauffé avec de l'acide azotique, il fournit de l'acide mucique : ce qui le différencie des autres sucres. En présence de l'acide sulfurique étendu il perd H^2O^2 et il forme du galactose. Il réduit la liqueur cupro-potassique. Le poids du sous-oxyde réduit est les 7/10 de celui qui est réduit par le même poids de glucose. Il fermente à la longue s'il est soumis à l'influence d'une grande quantité de levure de bière. Il éprouve la fermentation lactique (320) en présence du lait aigri et de la craie.

M. G. Bouchardat, en traitant le lactose et le galactose par l'amalgame de sodium, lui a ajouté deux équivalents d'hydrogène et a reproduit artificiellement la dulcite,

$$C^{12}H^{12}O^{12} + H^2 = C^{12}H^{14}O^{12}.$$

L'action de ce même amalgame sur le produit brut obtenu en faisant réagir l'acide sulfurique sur le lactose lui a fourni un mélange de dulcite et de mannite.

Le sucre de lait a été trouvé par M. G. Bouchardat dans un échantillon de matière sucrée retirée du suc du *sapotillier*, arbre à suc laiteux fournissant du caoutchouc.

MIEL.

Le miel est produit par l'abeille domestique (*apis mellifica*), insecte de l'ordre des Hyménoptères. Pour le séparer de la cire, on expose les rayons au soleil sur des claies; il s'écoule du miel très pur (*miel vierge*). On presse le produit restant : ce qui fournit un miel plus coloré et moins agréable d'odeur et de saveur. On fait ensuite chauffer les rayons avec de l'eau pour enlever le reste du miel. La cire est alors isolée : on la fond et on la coule en moules.

Le miel doit sa saveur douce à plusieurs sucres. On y a trouvé du glucose (326) dextrogyre, cristallisable; quand on a retiré ce sucre il reste un liquide visqueux, incristallisable, qui renferme du lévulose (327) : c'est un mélange analogue au sucre interverti. On y a signalé l'existence de petites quantités de sucre ordinaire. Ordinairement le miel contient un peu de cire. Les miels de Narbonne et du Gâtinais sont les plus estimés dans notre pays. Le miel de Bretagne n'est pas blanc comme les précédents, et il n'en a pas l'arome suave, ce qui doit être attribué à ce que l'abeille butine beaucoup sur le blé noir, qui est la principale culture du pays; ce dernier miel ne doit pas être employé en pharmacie, parce qu'il est coloré et surtout parce qu'il renferme une matière fermentescible (*couvain*), qui rend très altérables les préparations faites avec ce miel.

On falsifie le miel avec de l'amidon, de la farine, de la gomme adragante, du sable, du sucre de fécule, et surtout avec ce dernier corps. On reconnaît la présence des quatre premières substances par l'addition de l'eau ou de l'alcool à 60° qui dissout le miel pur et qui laisse ces substances à l'état insoluble. Le miel fraudé par le sucre de fécule a un aspect mat, une odeur faible et peu agréable. Si on dissout le miel dans l'eau distillée et qu'on filtre la liqueur sur du papier Berzélius, ou sur du papier ordinaire, lavé préalablement avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, la solution se trouble à peine par l'oxalate d'ammoniaque et par le chlorure de barium dissous, lors-

que le miel est pur. Au contraire, elle précipite assez abondamment dans le cas où le miel aurait été mélangé de sirop de fécule parce que cette matière contient toujours du sulfate de chaux en proportion notable. De plus, ce miel au lieu de dévier à gauche dévierait à droite le plan de polarisation de la lumière. Si le miel était mélangé de mélasse on y trouverait à l'incinération beaucoup de sels et notamment beaucoup de chlorures qui n'existent pour ainsi dire pas dans le miel.

GLUCOSIDES.

332. On donne ce nom à divers corps qui ont la propriété de se dédoubler, par fixation d'eau, en divers produits, parmi lesquels est le glucose ou une matière sucrée. Ce dédoublement s'opère, soit sous l'influence des acides ou des bases, soit par l'action de certains ferments connus. Nous citerons,

la *salicine*......	$C^{26}H^{18}O^{14}$	retirée	de l'écorce de saule,
l'*amygdaline*...	$C^{40}H^{27}AzO^{22}$	»	des amandes amères,
l'*orcine*.........	$C^{14}H^{8}O^{4}$	»	des lichens orsella, etc.,
le *tannin*.......	$C^{54}H^{22}O^{34}$	»	de l'écorce de chêne,
la *phlorizine*....	$C^{42}H^{24}O^{20}$	»	de l'écorce de pommier, poirier, cerisier,
la *populine*.....	$C^{40}H^{22}O^{16}$	»	des feuilles du tremble,
l'*arbutine*......	$C^{26}H^{16}O^{14}$	»	des feuilles de busserolle,
la *convolvuline*.	$C^{62}H^{50}O^{32}$	»	des convolvulus orizabensis et schiedeanus,

la *jalappine*, $C^{68}H^{56}O^{32}$, retirée des convolvulus orizabensis et scammonia,

la *saponine*, poudre blanche amorphe dont la solution est très mousseuse, et dont la poudre est sternutatoire,

la *daphnine*, $C^{62}H^{34}O^{38}$, principe cristallisé du daphne mezereum et du daphne alpina,

la *fraxine*, $C^{54}H^{30}O^{34}$, matière cristallisée retirée de l'écorce du frêne (*fraxinus excelsior*),

la *cyclamine*, retirée des tubercules du cyclamen europæum,

l'*acide caincique*, retiré de la racine de cainca, qui cristallise en petites aiguilles solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau,

la *quinovine*, $C^{60}H^{48}O^{16}$, matière résineuse, amère, soluble dans l'alcool, qui existe dans l'écorce de quina nova et des autres quinquinas,

la *solanine*, $C^{86}H^{71}AzO^{32}$, matière étudiée antérieurement,

l'*esculine*, $C^{42}H^{24}O^{26}$, extrait de l'écorce du marronnier d'Inde,

le *quercitron*, $C^{58}H^{30}O^{34}$, de l'écorce du chêne jaune (*quercus tinctoria*).

Salicine. — Pour obtenir ce glucoside on épuise l'écorce du saule par l'eau bouillante, on concentre la liqueur, et onl a met en digestion avec de la litharge ou de la chaux, qui précipitent diverses substances étrangères. La liqueur est alors filtrée, traitée par l'acide sulfurique pour précipiter la chaux ou l'oxyde de plomb, et évaporée à consistance de sirop. La salicine cristallise à la longue; on la purifie par l'action du noir et par une nouvelle cristallisation.

Ce corps cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 120°, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool et dans l'eau; ces solutions sont lévogyres et très amères. On l'emploie comme fébrifuge, mais il est sans efficacité contre les fièvres intermittentes bien caractérisées. Il a pour caractère distinctif de prendre une teinte rouge avec l'acide sulfurique.

Sous l'influence de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus, ou encore de l'émulsine, la salicine se dédouble à froid :

$$C^{26}H^{18}O^{14} + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^8O^4}_{\text{saligénine.}}$$

Elle perd de l'hydrogène au contact de l'acide nitrique froid et donne une matière appelée l'*hélicine,* $C^{26}H^{16}O^{14}$.

Lorsqu'on la traite par les réactifs oxydants elle donne naissance à une odeur qui est celle de l'essence de la reine des prés (*spirœa ulmaria*). Ce corps se produit notamment lorsqu'on traite la salicine par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

Cette essence est connue sous le nom d'*hydrure de salicyle.* Sa formule est celle de l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, mais elle n'en a pas les propriétés : c'est un liquide aromatique, bouillant à 196°. Il a la propriété de s'oxyder pour donner naissance à un acide, nommé l'acide salicylique, $C^{14}H^6O^6$. La salicine, traitée par la potasse en fusion, fournit de l'oxalate et du salicylate alcalin.

M. Cahours, dans un remarquable travail, a montré que l'essence de *Gaultheria procumbens,* bruyère de la Nouvelle-Jersey, enferme, outre un isomère de l'essence de térébenthine, un liquide suave, bouillant à 222°, qui est l'éther salicylique de l'esprit de bois, car il se dédouble au contact des alcalis en esprit de bois et en acide salicylique, et on peut le produire artificiellement en traitant l'esprit de bois par un mélange d'acide salicylique et d'acide sulfurique.

TANNINS.

333. On connaît sous ce nom des principes divers existant dans les végétaux, caractérisés par les deux propriétés suivantes :

1° Ils donnent avec les sels de peroxyde de fer une coloration noire tirant sur le *bleu* ou sur le *vert* (*encre*);

2° Ils précipitent les solutions des matières albuminoïdes et en particulier celles de gélatine.

Les principaux sont :

le tannin du chêne, $C^{54}H^{22}O^{34}$,
» cachou (*catéchine ou acide catéchique*),
» quinquina (*acide quinotannique*),
» café (*acide cafétannique*),
» bois jaune (*acide morintannique*).

Pour préparer le tannin du chêne on opère d'ordinaire sur les noix de galle, qui en renferment beaucoup plus que l'écorce. On les concasse, et on les soumet, dans un appareil à déplacement, à l'action de l'éther sulfurique du commerce, qui est aqueux. On remplace avec avantage l'éther ordinaire par un mélange de : 600gr. éther pur, 30gr. alcool à 90° et 10gr. eau distillée pour 100gr de noix de galle. Le lendemain la carafe renferme deux couches : celle qui est au-dessus est de l'éther fort peu chargé de tannin, la couche inférieure est une solution aqueuse, très chargée de tannin.

On sépare cette dernière couche et on l'évapore à l'étuve dans des assiettes. Il reste une matière amorphe, spongieuse, très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther. Ce liquide est très astringent, légèrement acide.

La solution du tannin précipite en blanc l'émétique.

Elle précipite les solutions des alcaloïdes.

Elle coagule le sang.

Elle donne avec la gélatine dissoute un précipité volumineux soluble à chaud dans un excès de gélatine.

Le tannin forme avec la peau fraîche une combinaison imputrescible qui constitue le cuir. L'art du tanneur consiste dans l'action de l'écorce de chêne sur les peaux épilées.

Le tannin dissous s'altère peu à peu en se recouvrant de moisissures. Il se dégage de l'acide carbonique, et il se forme un acide, nommé l'acide *gallique*. On a considéré jusqu'à ces temps derniers le tannin comme un glucoside, et on admettait que lorsqu'on fait bouillir du tannin avec de l'eau acidulée par l'a-

cide chlorhydrique ou sulfurique, il se dédouble en glucose et en acide gallique d'après l'égalité suivante :

$$C^{54}H^{22}O^{34} + 4(H^2O^2) = \underbrace{3(C^{14}H^6O^{10})}_{\text{acide gallique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{glucose.}}.$$

Suivant M. Schiff le tannin ne serait pas un glucoside, mais un acide dérivant de 2 mol. d'acide gallique avec élimination d'une mol. d'eau ; ce serait l'acide digallique

$$2\ C^{14}H^6O^{10} - H^2O^2 = \underbrace{C^{28}H^{10}O^{18}}_{\text{tannin.}}$$

L'acide gallique cristallise par le refroidissement de la liqueur. On le purifie par des dissolutions en présence du noir animal et par des cristallisations.

L'acide gallique, $C^{14}H^6O^{10}$, cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans trois parties d'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Cette solution s'altère à la longue dans l'air : de l'acide carbonique se dégage, la liqueur brunit ; les alcalis activent cette altération.

L'acide gallique produit une coloration bleue dans les sels de peroxyde de fer, et il précipite l'émétique, mais il ne précipite pas la gélatine et les alcaloïdes.

L'acide gallique, mélangé de pierre ponce, chauffé lentement vers 210°, produit un beau sublimé d'acide pyrogallique :

$$C^{14}H^6O^{10} = \underbrace{C^{12}H^6O^6}_{\text{acide pyrogallique.}} + C^2O^4.$$

Ce corps forme de belles aiguilles incolores, fusibles vers 115°, solubles dans 2,5 parties d'eau. Cette solution absorbe l'oxygène de l'air avec énergie en présence des alcalis, et brunit fortement.

Il réduit les sels d'or et d'argent. Il forme des combinaisons peu stables avec quelques acides. On pourrait le placer parmi les phénols.

Cet acide est employé en photographie.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

334. M. Dumas, dans une remarquable leçon faite à la faculté de médecine de Paris, au nom de M. Boussingault et au sien, sur la statique chimique des êtres organisés, a dit :

« C'est dans le règne végétal que réside le grand laboratoire de la vie organique ; c'est là que les matières végétales et animales se forment, et elles s'y forment aux dépens de l'air ; des végétaux, ces matières passent toutes formées dans les animaux herbivores qui en détruisent une partie et qui accumulent le reste dans leurs tissus ; des animaux herbivores, elles passent toutes formées dans les animaux carnivores, qui en détruisent ou en conservent selon leurs besoins ; enfin, pendant la vie de ces animaux ou après leur mort, ces matières organiques, à mesure qu'elles se détruisent, retournent à l'atmosphère d'où elles proviennent. Ainsi se ferme ce cercle mystérieux de la vie organique à la surface du globe. L'air contient ou engendre des produits oxydés, acide carbonique, eau, acide azotique, oxyde d'ammonium. Les plantes, véritables appareils réducteurs, s'emparent de leurs radicaux, carbone, hydrogène, azote. Avec ces radicaux elles façonnent toutes les matières organiques ou organisables qu'elles cèdent aux animaux. Ceux-ci, à leur tour, véritables appareils de combustion, reproduisent à leur aide l'acide carbonique, l'eau, l'oxyde d'ammonium, et l'acide azotique, qui retournent à l'air pour reproduire de nouveau et dans l'immensité des siècles les mêmes phénomènes.

« Et si l'on ajoute à ce tableau, déjà si frappant par sa simplicité et sa grandeur, le rôle incontesté de la lumière solaire, qui seule a le pouvoir de mettre en mouvement cet immense appareil, cet appareil inimité jusqu'ici, que le règne végétal constitue, et ou vient s'accomplir la réduction des produits oxydés de l'air, on sera frappé du sens de ces paroles de Lavoisier :

« L'organisation, le sentiment, le mouvement spontané, la
« vie, n'existent qu'à la surface de la terre et dans les lieux
« exposés à la lumière. On dirait que la fable du flambeau de
« Prométhée était l'expression d'une vérité philosophique qui

» n'avait point échappé aux anciens. Sans la lumière la nature « était sans vie, elle était morte et inanimée : un Dieu bienfai- « sant, en apportant la lumière, a répandu sur la surface de la « terre l'organisation, le sentiment et la pensée. »

« Ces paroles sont aussi vraies qu'elles sont belles. Si le sentiment et la pensée, si les plus nobles facultés de l'âme et de l'intelligence ont besoin, pour se manifester, d'une enveloppe matérielle, ce sont les plantes qui sont chargées d'en ourdir la trame avec les éléments qu'elles empruntent à l'air, et sous l'influence de la lumière que le soleil, où en est la source inépuisable, verse constamment et par torrents à la surface du globe. L'atmosphère constitue donc le chaînon mystérieux qui lie le règne végétal au règne animal. »

Nous avons tenu à placer au début de la chimie biologique, dont il nous reste à parler, les grandes idées et les belles paroles de M. Dumas, parce qu'elles résument tous les phénomènes que nous avons à étudier.

L'air est indispensable à tous les êtres organisés, végétaux et animaux. Homberg avait annoncé au dix-huitième siècle que la graine germe dans le vide. Théodore de Saussure, W. Edwards, Collin ont démenti cette assertion, et démontré que la graine consomme de l'oxygène, absorbe une petite quantité d'azote et dégage de l'acide carbonique. Réaumur a montré que l'embryon ne se développe jamais dans l'œuf lorsqu'on l'a séquestré du contact de l'air par un vernis imperméable, et Viborg, Schwann, etc., ont établi que le germe périt dans l'œuf plongé dans un gaz ne contenant pas d'oxygène. Enfin, il est parfaitement constaté que le fœtus puise l'oxygène dans le sang de sa mère.

Ainsi, le végétal et l'animal se comportent au début de leur existence d'une façon identique. Suivons-les maintenant dans la nouvelle période de leur existence, qui se passe au milieu de l'air ou de l'eau aérée.

335. Au moment où la tigelle du végétal sort de la terre, les phénomènes vitaux éprouvent une modification profonde.

Le végétal décompose l'acide carbonique, l'eau et certains composés azotés, et s'accroît en fixant du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et une certaine quantité d'oxygène, et il restitue à l'air la majeure partie de l'oxygène qui entrait dans l'acide carbonique, dans l'eau et dans les composés azotés.

Prouvons qu'il en est ainsi. Bonnet a observé dans le siècle dernier que des feuilles exposées au soleil dans de l'eau aérée

dégagent un gaz. Priestley montra que ce gaz est de l'oxygène Sennebier établit que cet oxygène provient de l'acide carbonique. De Saussure vérifia ces faits, et fit voir que cette décomposition du gaz carbonique n'a pas lieu dans l'obscurité, et que les parties vertes seules sont aptes à la réaliser.

Placez quelques feuilles dans un ballon plein d'eau contenant de l'acide carbonique (par exemple, dans de l'eau ordinaire mêlée d'eau de Seltz), retournez ce vase dans un verre et exposez-le à la lumière solaire après l'avoir recouvert, si le soleil est très chaud, par une feuille de papier transparent : vous verrez bientôt des bulles de gaz naître sur les feuilles, petites comme des pointes d'épingles, grossir, se réunir et monter dans la partie supérieure du ballon. Transvasez ce gaz dans une éprouvette : vous lui trouverez les propriétés de l'oxygène.

Remplacez ce ballon par un vase opaque, ou laissez-le à l'abri de la lumière : l'acide carbonique sera tout à fait inaltéré.

Où les plantes trouvent-elles cet acide carbonique? Dans l'air surtout. M. Boussingault, pour le démontrer, a enfermé sous une cloche des pois semés dans du sable calciné, il les a arrosés avec de l'eau distillée pure, et il y a fait passer de l'air : les pois se sont développés et ont donné des fleurs et des fruits. Or la substance de ces pois contenait du carbone, de l'hydrogène, de l'azote en quantité beaucoup plus grande que la graine, et par conséquent ces matières avaient été prises à l'air et à l'eau. D'ailleurs, si l'on fait passer l'air à travers une solution alcaline avant de retourner à l'atmosphère, cette liqueur ne fixe pas d'acide carbonique, ce qui prouve que le gaz carbonique existant toujours dans l'atmosphère a été enlevé par la plante. Le végétal puise également de l'acide carbonique dans l'eau qui passe du sol dans ses racines.

L'expérience remarquable que nous venons de citer prouve aussi que les plantes absorbent de l'hydrogène. Les végétaux peuvent décomposer l'eau; en effet, Collin et W. Edwards ont prouvé que les tiges du *polygonum tinctorium* immergées, que certains champignons exhalent de l'hydrogène. D'autre part, Payen a établi que l'hydrogène prédomine dans les parties ligneuses des végétaux sur l'oxygène, et enfin beaucoup de substances élaborées par les végétaux, les huiles, les essences sont très riches en hydrogène. En un mot, l'oxygène contenu dans le végétal serait insuffisant à brûler, à transformer en eau la totalité de l'hydrogène qu'il renferme, et par conséquent il

faut admettre que l'eau est décomposable par les végétaux. Les conditions où cette décomposition a lieu ne sont pas encore déterminées.

L'expérience de M. Boussingault prouve aussi, comme l'avait annoncé Ingenhousz, que l'air cède de l'azote à la plante; mais d'où vient cet azote? est-il pris par le végétal dans l'azote libre de l'atmosphère, ou provient-il de l'acide azotique, de l'ammoniaque, en un mot des composés azotés qui existent dans l'air?

M. Boussingault a établi que si certaines familles de plantes, les légumineuses notamment, prennent à l'air une grande quantité d'azote, lui empruntent même de l'azote libre, d'autres, les céréales par exemple, puisent l'azote surtout dans le sol; car, en faisant végéter du trèfle et du froment dans du sable calciné en présence de l'air privé de composés azotés, et de l'eau distillée, il a vu que le trèfle fixe du carbone, de l'hydrogène, de l'eau et de l'azote, tandis que le blé ne paraît puiser dans l'air que du carbone et de l'eau.

L'azote qui est dans l'air à l'état d'azotate d'ammoniaque est absorbé par tous les végétaux, car l'expérience directe a montré que les sels ammoniacaux, que le nitrate d'ammoniaque notamment, constituent un engrais excellent, et par conséquent ce nitrate a perdu son oxygène, s'est réduit dans le végétal. Or on sait que l'urée et les matières animales, c'est-à-dire les engrais naturels, se transforment en composés ammoniacaux dès qu'ils sont abandonnés à l'air; par suite, pour obtenir une bonne récolte, même avec les plantes qui fixent l'azote de l'air, il est indispensable d'employer des engrais qui, d'ailleurs, fournissent non seulement de l'azote facilement assimilable, mais qui, de plus, donnent à la plante des composés organiques solubles, et des matières minérales nécessaires au développement et à l'accroissement du végétal : on trouve en effet dans la cendre des végétaux de la potasse, de la chaux, des chlorures, des sulfates, des phosphates, etc.

Avec ces quatre éléments, la nature forme un nombre infini de composés par des méthodes mystérieuses dont nous n'avons pas la clef, mais dont les recherches synthétiques nous donnent une idée. Ainsi, avec l'oxyde de carbone et l'eau, M. Berthelot remonte à l'acide formique; avec l'acide formique il obtient l'alcool et par suite l'acide acétique. M. Pasteur a fait voir que la glycérine, un des principes des corps gras, se produit dans la fermentation; qu'un acide complexe, l'acide

succinique, prend naissance dans les mêmes circonstances Quoi qu'il en soit, nous sommes très loin de savoir produire les milliers de substances que la nature forme à la température ordinaire avec quatre éléments. Et quelle simplicité on remarque dans la production de ces corps! En combinant 12 équivalents de carbone à 10 équivalents d'eau elle forme, soit le principe des bois, la cellulose, soit le principe de la pomme de terre, la fécule. En unissant 5 équivalents de carbone à 4 équivalents d'hydrogène elle produit dans l'orange et dans le pin deux essences bien différentes par leurs caractères. En associant les quatre éléments elle donne naissance aux matières les plus diverses, aux aliments le blé, comme aux poisons la strychnine, et souvent ces produits si opposés se trouvent, côte à côte, dans le même organe.

Ainsi, le végétal est un être qui décompose de l'acide carbonique, de l'eau et des composés azotés, qui forme sa substance avec le carbone, l'hydrogène, l'azote et une partie de l'oxygène de ces matières, et qui exhale de l'oxygène : par conséquent on ne peut rien dire de plus juste que d'appeler les végétaux des appareils de *réduction*. On va généralement plus loin que cela, et on va trop loin alors, car on considère ce phénomène de décomposition comme l'acte respiratoire des végétaux. S'il en est ainsi, cet acte n'est pas général, car nous avons établi que l'embryon se développe dans le sol d'une façon inverse *en absorbant de l'oxygène et en dégageant de l'acide carbonique*; que les parties vertes seules produisent de l'acide carbonique, et que cette respiration n'a lieu qu'à la lumière; de Saussure a prouvé que dans l'obscurité *les plantes absorbent de l'oxygène et exhalent de l'acide carbonique*. Ajoutons que les fleurs et les parties végétales non colorées en vert, que les bourgeons qui se développent produisent une exhalaison d'acide carbonique, et que pendant la germination, le développement des bourgeons et surtout la floraison, il y a un dégagement de chaleur sensible.

En conséquence, il se produit dans les végétaux des combustions nombreuses, incontestées, et comme nous allons montrer que la respiration animale est une combustion, nous devons en conclure que les végétaux et les animaux se comportent, dans beaucoup de circonstances au moins, d'une façon analogue. Divers expérimentateurs, et surtout Dutrochet et Garreau, vont plus loin, et ils disent que le végétal et l'animal respirent d'une façon identique, et, d'après eux, *tous les êtres*

vivants absorbent de l'oxygène dans l'acte respiratoire et exhalent de l'acide carbonique.

Les expériences de Garreau surtout méritent d'être connues. Il plaçait des rameaux détachés ou fixés à la plante dans des vases fermés remplis d'air et exposés à la lumière diffuse. Le volume de l'air était connu; on déterminait à l'aide d'une disposition spéciale l'oxygène absorbé, et on enlevait l'acide carbonique produit en plaçant une liqueur alcaline de poids connu dans l'appareil, de sorte qu'on pouvait apprécier les variations de ces gaz.

Dans toutes ses expériences, Garreau annonce avoir constaté *à l'ombre et au soleil* une absorption d'oxygène, et une production d'acide carbonique, mais la quantité de gaz carbonique recueillie ne représente pas beaucoup à de l'acide carbonique réellement exhalé du végétal, parce que la plus grande partie est réduite au moment de l'exhalation. Il résulterait de ces faits que dans tous les êtres vivants il se produit un même phénomène, l'acte respiratoire, qui consiste en une consommation d'oxygène et une expiration d'acide carbonique. Ce phénomène est suivi d'un autre chez les végétaux et les animaux, qui est l'assimilation ou la nutrition, et c'est ici que s'établit une différence, une opposition complète dans les règnes : le végétal se développe, s'accroît en *réduisant,* sous l'influence de la chaleur et de la lumière solaire, l'acide carbonique, l'eau, l'acide azotique, en accumulant le carbone, l'hydrogène et l'azote, et en exhalant de l'oxygène. L'animal, au contraire, forme sa substance avec l'oxygène exhalé dans l'air par eux, il ramène les produits complexes, élaborés par le règne végétal, à l'état d'acide carbonique, d'eau, et d'ammoniaque; de telle sorte qu'il rend aux plantes leurs aliments, et qu'il restitue la chaleur qui a été consommée dans l'acte de la nutrition des végétaux.

SUBSTANCES ORGANISÉES.

Parmi les milliers de substances élaborées par les végétaux, il en est quelques-unes qui ne sont ni cristallisées ni volatiles, et qui, par conséquent, n'ont pas trouvé place parmi les espèces chimiques dont nous avons fait l'étude. Ces matières participent, pour ainsi dire, à la vie, et elles ont une certaine structure. Dès lors elles ne se ressemblent pas dans toutes leurs

partics, et elles ont un volume à peu près déterminé; plusieurs s'accroissent par leur intérieur, comme l'amidon.

On les désigne sous le nom de substances *organisées*, réservant le nom de substances *organiques* aux corps définis que nous avons étudiés dans la chimie organique. Ces matières jouent un rôle considérable dans le règne végétal parce qu'elles forment la trame du tissu des végétaux, comme la cellulose, ou qu'elles se rencontrent dans la plupart des tissus, comme l'amidon, la fécule et la gomme.

CELLULOSE.

336. Lorsqu'on examine au microscope un végétal très jeune, on voit qu'il est formé de cellules et de vaisseaux minces et diaphanes, remplis de sucs divers. La matière constitutrice de ces tissus est appelée *cellulose*. La moelle de sureau, le coton, le papier, les vieux linges en sont presque exclusivement formés.

C'est un hydrate de carbone; la formule $C^{12} H^{10} O^{10}$ lui est attribuée d'ordinaire, mais toute autre formule multiple est aussi vraisemblable. Cette formule représente simplement le rapport entre les trois éléments.

Pour obtenir la cellulose pure on traite le coton, le linge, etc., par des solutions alcalines étendues, on les lave, on les soumet à l'action de l'eau chlorée faible, enfin on épuise sur ces corps l'action des divers dissolvants, eau, alcool, éther, acide acétique.

Cette matière est solide, amorphe, insoluble. Elle se détruit au rouge en donnant du charbon et de nombreux gaz ou liquides qui distillent. Broyée avec de l'acide sulfurique monohydraté, elle donne sans se colorer un liquide visqueux, qui renferme d'abord une matière insoluble douée de la propriété caractéristique de l'amidon : elle se colore en bleu par l'iode. Si l'on continue l'action de l'acide, tout se dissout et on obtient les produits que donne l'amidon au contact de l'acide sulfurique, c'est-à-dire la dextrine et la glucose. Pour isoler ce dernier corps, il suffit de saturer l'acide par la craie et d'évaporer la liqueur.

L'acide chlorhydrique concentré agit de la même manière.

Si l'on trempe un instant du papier dans de l'acide sulfurique renfermant la moitié de son volume d'eau, et qu'on le lave avec soin, il acquiert la résistance du parchemin. Le papier ainsi préparé est fréquemment employé dans les expériences de dialyse.

337. **Coton-poudre.** — On immerge pendant deux à cinq minutes du coton dans l'acide azotique fumant, ou mieux dans un

mélange de 1 volume d'acide azotique (1, 5 de densité) et de 2 volumes d'acide sulfurique concentré, on lave le produit et on le dessèche à une basse température.

C'est M. Schœnbein qui a découvert le fulmicoton. Pelouze constata presque à la même époque que le papier se convertit sous l'influence de l'acide nitrique en une substance explosive.

Le coton ne change pas d'aspect, il est plus rugueux. Il brûle sans laisser de résidu lorsqu'il a été bien préparé. La température d'inflammation varie de 100° à 180°, suivant le mode de préparation. Dans certains cas il s'altère à la longue. On donne au fulmicoton le nom de *pyroxyle;* c'est de la cellulose nitrée ou plutôt un mélange de celluloses nitrées, c'est-à-dire de divers corps dans lesquels l'hydrogène est remplacé par une quantité équivalente de vapeur nitreuse. Le pyroxyle régénère la cellulose au contact du protochlorure de fer. Si l'on considère la cellulose comme une sorte d'alcool, il serait un éther nitrique de cet alcool.

Le pyroxyle a sur la poudre l'avantage de se préparer plus facilement, de ne pas redouter l'humidité, mais son prix est relativement plus élevé, et son pouvoir brisant rend son emploi dangereux.

On donne le nom de *collodion* à une variété de coton-poudre préparée en plongeant le coton pendant une dizaine de minutes dans un mélange de 4 p. de salpêtre, 3 p. d'acide sulfurique et 3 p. d'acide nitrique concentré, et en le lavant ensuite avec beaucoup de soin.

Cette variété de pyroxyle se dissout facilement dans un mélange de 4 p. d'éther et de 1 p. d'alcool, et cette solution abandonnée à l'air en couches minces forme une pellicule transparente et imperméable. Ce collodion est très employé en photographie.

La cellulose est attaquée par le chlorure de chaux et le chlore; aussi l'emploi de l'eau de Javelle et du chlore à doses fortes est-il une cause de détérioration rapide du linge.

M. Schweitzer a établi que le coton, le papier, etc., se dissolvent très facilement dans le réactif ammonio-cuprique, c'est-à-dire dans la liqueur bleue obtenue par l'action de l'ammoniaque et de l'air sur le cuivre (211).

M. Frémy a constaté d'autre part que la moelle, que les fibres ligneuses, que le tissu des champignons ne se dissolvent dans ce réactif qu'après avoir subi l'action de l'eau bouillante pendant plusieurs heures, et, par suite, il a distingué plusieurs variétés de cellulose.

M. Peligot a trouvé dans la peau des vers à soie, M. Schmidt a signalé dans l'enveloppe des tuniciers une substance (*tunicine*) qui a la composition et les propriétés de la cellulose.

La cellulose sert à fabriquer le papier, le coton-poudre, le parchemin végétal. Le lin, le chanvre, le coton en sont presque exclusivement formés.

338. **Bois.** — Le bois renferme beaucoup de cellulose; celle-ci s'est recouverte de diverses matières plus carbonées et de substances minérales, dont l'ensemble prend le nom de *ligneux*. La cohésion et la coloration de ces corps sont très variables : de là les bois durs, légers, blancs, bruns, etc. Il est des végétaux qui contiennent de la résine (*sapins, pins*), d'autres qui renferment des matières colorantes ou colorables à l'air (*Campêche, Brésil, indigo*); nous savons qu'il y en a qui contiennent des matières astringentes (*chêne, châtaignier*) : de là des emplois divers pour ces bois.

Le bois renferme aussi des principes azotés (albumine, etc.), substances qui peuvent servir de nourriture à divers animaux, et d'aliment à la putréfaction.

M. Boucherie a le premier montré que l'on pouvait conserver les bois en injectant dans leurs canaux, par pression ou par aspiration, des matières antiseptiques (goudrons, corps gras, sublimé corrosif, pyrolignite de fer, sulfate de cuivre). Ce dernier composé est presque exclusivement employé pour les traverses des chemins de fer, pour les poteaux télégraphiques, etc.

MATIÈRE AMYLACÉE.

Cette substance est presque universellement répandue dans les végétaux : on connaît plus spécialement sous le nom de *fécule* la matière retirée des parties souterraines, et sous celui d'*amidon* celle qu'on extrait des céréales.

339. **Fécule.** — La pomme de terre fournit environ 20 pour 100 de fécule. Pour retirer cette fécule on râpe la pomme de terre et on fait passer la pulpe sur des tamis superposés qui reçoivent un courant d'eau. Les grains de fécule qui sont extrêmement ténus passent à travers les mailles, et les parois des cellules restent sur le tamis. La fécule est lavée, égouttée, séchée à l'air libre, puis dans une étuve à air chaud; elle renferme alors 18 pour 100 d'eau.

340. **Amidon.** — La farine renferme, outre l'amidon, des matières azotées réunies sous le nom de *gluten* (347), ces substances

sont susceptibles de fermenter, et alors elles deviennent solubles, tandis que l'amidon ne s'altère pas et reste insoluble. Autrefois on abandonnait la farine avec de l'eau des opérations antérieures, appelée l'eau *sûre* des amidonniers. Dans ces conditions le gluten se dissout peu à peu en dégageant des sels ammoniacaux, de l'acide sulfhydrique et divers produits putrides : aussi cette industrie est-elle insalubre. Au bout de vingt à trente jours le gluten étant dissous, on enlève le liquide, on lave l'amidon et on le dessèche dans une étuve où il se réduit en petites masses assez régulières, qu'on appelle les aiguilles d'amidon.

Aujourd'hui, on fait une pâte épaisse avec la farine, et on la pétrit mécaniquement sous un courant d'eau, dans un vase fermé en partie par une toile métallique (*amidonnière*). L'eau entraîne l'amidon, et le gluten reste dans l'amidonnière sous forme d'une matière élastique, qu'on utilise aujourd'hui. On l'incorpore à des farines pauvres en gluten afin de leur donner assez de liant pour qu'on puisse en faire du macaroni; on l'utilise pour fabriquer une préparation très nutritive, le gluten granulé; enfin on en fait, d'après le conseil de M. Bouchardat, un pain pour les personnes attaquées de diabète.

La matière amylacée est pulvérulente. Examinée au microscope, elle forme des globules allongés de grosseur variable, mais toujours très petits, car les grains de la fécule de Rohan, qui sont les plus gros de tous, ont une longueur de 185 millièmes de millimètre; les plus petits sont ceux du *chenopodium quinoa,* dont la ongueur est de 2 millièmes de millimètre.

A l'origine le grain d'amidon est un sac formé par une membrane; peu à peu ce sac se double intérieurement d'autres membranes emboîtées dans les premières. Cette structure apparaît si l'on examine au microscope de l'amidon soumis à l'action de l'eau bouillante, parce que les grains se gonflent et crèvent : chacun se montre alors avec la forme d'une rose qui s'ouvre. On remarque un ou deux points noirs sur les grains d'amidon; on leur donne le nom de *hile*. Ils sont formés par une dépression produite en ce point par un vide existant dans la couche centrale. La matière liquide, dont l'agrégation produit l'amidon, pénètre par endosmose à travers les enveloppes déjà formées.

Lorsqu'on chauffe de l'amidon avec de l'eau, chaque grain prend, vers 70°, 20 à 30 fois son volume primitif, de sorte que si la quantité d'eau n'est pas considérable l'eau est emprisonnée et on obtient l'*empois*. L'empois d'amidon, la solution d'amidon

ont pour caractère distinctif de bleuir au contact de très petites quantités d'iode. La liqueur se décolore vers 70° et la couleur reparaît par le refroidissement. Si l'on ajoute à la liqueur bleue une solution saline, du sulfate de soude par exemple, il se précipite des flocons bleu foncé. Ce corps, appelé l'*iodure d'amidon*, n'est pas une combinaison chimique : c'est une sorte de laque contenant des quantités variables d'iode qui se distribue entre l'amidon et le dissolvant.

Jusqu'à ces temps derniers on avait admis que l'amidon est insoluble dans l'eau et que si l'eau bouillie avec l'amidon présente avec l'iode la réaction caractéristique de ce corps, cela tient à ce qu'il y a des flocons assez ténus pour traverser le filtre. Mais il résulte d'expériences de MM. Maschke et Thénard que si l'on chauffe de l'amidon pendant quelque temps à 100° il se transforme partiellement en une variété soluble dans l'eau froide. Cette substance est colorée par l'iode; elle fournit par l'évaporation une matière d'apparence gommeuse précipitable par l'alcool en une poudre amorphe, dépourvue de la structure granulaire.

Si l'on fait bouillir pendant longtemps de l'eau contenant de l'amidon, ce corps se change en une substance nommée la *dextrine*. La présence de quelques centièmes d'acide sulfurique active cette transformation, qui est bientôt suivie du changement de la dextrine en glucose; l'acide sulfurique ne s'altère en rien pendant cette transformation de l'amidon. Ce changement de l'amidon en glucose s'opère aussi lorsqu'on chauffe vers 70° de l'eau contenant de l'amidon et qu'on y ajoute de l'orge germée. Cette transformation est due à une substance, appelée la *diastase*, qui se forme dans les grains au moment de leur germination. La production de la diastase, à la naissance de la tigelle, dans la graine, explique comment l'amidon devient soluble et sert d'aliment à la tige qui a besoin de sortir de la terre pour pouvoir se nourrir aux dépens des principes de l'air.

La salive, le suc pancréatique, la partie soluble de la levure de bière, le gluten et beaucoup de substances azotées sont susceptibles de produire la transformation de l'amidon en dextrine et en glucose.

L'amidon chauffé vers 160° se change en dextrine.

L'amidon est attaqué par l'acide azotique étendu; il se dégage des vapeurs nitreuses, et il se produit divers corps et surtout de l'acide oxalique. Si l'on agite de l'amidon avec de l'acide azo-

tique fumant, il se dissout et l'eau en précipite de l'amidon nitré, qui est explosible.

Les alcalis, en solution concentrée, chauffés avec l'amidon, le désorganisent et le dissolvent. Les solutions à 2 ou 3 centièmes favorisent la formation de l'empois.

L'amidon est employé en cataplasmes, en lavements et en bains.

Le *tapioca* est la fécule de la racine du *jatropa manihot*, nommée cassave ou manioc.
Le *sagou* est une fécule retirée de la moelle de divers *sagus*.
L'*arrow-root* est la fécule d'un *maranta*.
Le *salep* est une fécule retirée de l'*orchis mascula*.

On falsifie ces fécules en France avec la fécule ordinaire plus ou moins torréfiée.

341. **Inuline.** — On a trouvé dans les racines d'aunée, de topinambour, de chicorée, dans le tubercule du dahlia une substance isomérique avec l'amidon, appelée l'*inuline*.

La racine d'aunée ou mieux de chicorée est mise à macérer avec de l'eau froide pour dissoudre divers principes solubles. La racine est alors réduite en pulpe, et ce produit mis en digestion avec un lait de chaux.

On exprime dans un nouet et on dirige dans la liqueur un courant d'acide carbonique. Le précipité, qui est formé d'inuline et de carbonate de chaux, est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau bouillante : l'inuline dissoute se précipite par refroidissement.

L'aunée donne 12 à 13 0/0 d'inuline, la chicorée 15 à 18 0/0.

Elle se saccharifie rapidement sous l'influence des acides étendus vers 100° : le produit obtenu est du lévulose.

Lichénine. — On retire de certains lichens et de plusieurs mousses une matière, appelée la *lichénine*, qui a la propriété de se gonfler dans l'eau froide et de se dissoudre dans l'eau bouillante. Pour la préparer on traite le lichen d'Islande par de l'éther, de l'alcool, une solution faible de potasse et enfin par de l'acide chlorhydrique dilué.

Nous verrons qu'il existe dans l'organisme animal une sorte d'amidon désigné sous le nom de *glycogène* (383).

DEXTRINE.

$C^{12}H^{10}O^{10}$.

342. Pour préparer la dextrine, on chauffe de l'amidon avec

de l'eau contenant de petites quantités d'acide sulfurique, et l'on s'arrête lorsque, prenant un peu de la liqueur, on n'obtient plus avec l'iode qu'une coloration vineuse.

On peut remplacer l'acide sulfurique par une petite quantité d'orge germée que l'on place dans un nouet au milieu du liquide. La dextrine ainsi préparée renferme toujours du glucose. On l'obtiendra débarrassée de ce produit en chauffant à 120° dans une étuve de la fécule avec le tiers de son poids d'eau et 2 millièmes d'acide azotique.

La dextrine est amorphe, légèrement jaune, très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool et dans l'éther concentrés.

La dextrine sert à préparer pour les cas de fractures des bandages que l'on peut déplacer ou enlever en mouillant les bandes avec de l'eau tiède. Le mélange dont on se sert habituellement est formé de 100 p. de dextrine, 50. p. d'eau et 50 p. d'eau-de-vie camphrée.

La dextrine forme des solutions visqueuses et collantes qui la font employer aux mêmes usages que la gomme arabique. Elle s'en distingue en ce qu'elle n'est pas précipitée par une solution étendue de sous-acétate de plomb, et qu'elle fournit avec l'acide nitrique une *solution* d'acide oxalique, et non un *précipité* d'acide mucique.

FARINES. LEUR COMPOSITION. LEURS FALSIFICATIONS.

343. La matière amylacée a une importance capitale dans l'alimentation, puisque le blé et les céréales en renferment de 50 à 80 pour 100.

L'amidon est, comme le sucre d'ailleurs et les hydrates de carbone neutres, un aliment dit respiratoire, qui a pour effet *principal* de produire en se brûlant dans le corps, la chaleur et la force nécessaires à la vie (345).

	Eau.	Amidon.	Dextrine et glucose.	Cellulose.	Matières azotées.	Matières grasses.	Matières minérales.
Blé	14,0	59,5	7	1,7	14	1,2	1,5
Seigle...	16,0	57,5	10	3,0	9	2,0	2,0
Avoine..	14,0	53,5	8	4,0	12	5,5	4,0
Riz	14,5	77,0		0,5	7	0,5	0,7

La farine de bonne qualité est sèche, douce au toucher; elle forme avec l'eau une pâte élastique et non collante.

La qualité d'une farine s'évalue surtout à la quantité de gluten qu'elle contient.

Pour le déterminer on fait une pâte épaisse avec de l'eau et un poids connu de farine, 25 grammes par exemple ; on laisse cette masse pendant une demi-heure à l'air, puis on la malaxe dans la main sur un tamis tant que l'eau s'écoule blanche. S'il se détache des filaments, le tamis les retient, et on les reprend pour les réunir à la masse restant dans les doigts. On pèse le gluten restant. La proportion de gluten sec varie entre 9 et 11 pour 100, et le gluten humide, tel qu'il se trouve après le lavage de la farine, pèse environ trois fois plus qu'à l'état sec. Cette matière est élastique quand la farine est de bonne qualité; le gluten de farines avariées est grenu, ainsi que celui qui est fourni par les farines des légumineuses; le gluten du seigle est brun et visqueux.

On peut facilement déterminer avec un microscope les principales altérations des farines. Un grossissement de 200 à 300 diamètres est très convenable pour ces essais.

1° *Fécule de pommes de terre dans la farine.* — On place la farine sous le microscope. Les globules de fécule sont beaucoup plus gros que ceux d'amidon. Il ne faut pas oublier que les grains de fécule et d'amidon ont des grosseurs différentes parce qu'ils sont à des degrés divers de développement, mais les grains moyens de fécule sont plus volumineux que les gros grains d'amidon. En outre, si on remue le verre, les grains d'amidon en roulant présentent dans certaine direction la forme de disques. Les grains d'amidon sont *lenticulaires;* ils paraissent à peu près ronds; ceux de fécule sont *ovoïdes ;* ils ressemblent à de petits coquillages. Les grains de fécule présentent d'ordinaire des stries concentriques autour du point noir que nous avons nommé le hile. A la lumière polarisée les premiers présentent une croix noire qu'on n'observe pas avec les seconds. Si on les mouille avec de l'eau renfermant 2 pour 100 de potasse, les grains d'amidon se gonflent à peine, ceux de fécule s'étendent en larges plaques translucides ou en stries que l'iode colore.

2° *Seigle.* — Les granules sont lenticulaires, plus gros que ceux du blé.

3° *Riz, maïs.* — Les granules de riz sont extrêmement petits et de forme polyédrique; ceux de maïs sont plus gros, plus réguliers, souvent hexagonaux. Ils présentent un point clair au centre.

4° *Orge.* — Les grains sont transparents et circulaires.

5° *Légumineuses en général.* — Les grains sont moins gros que les gros grains de fécule. Leur forme, qui est celle d'un rein, est surtout très caractéristique. Si on humecte la farine avec

une solution alcaline à 12 pour 100 de potasse, on aperçoit au milieu du liquide un tissu irrégulier.

6° *Graine de lin.* — On observe avec la solution alca'ine précédente des rectangles ou des carrés transparents et rouges.

7° *Féveroles, vesces.* — On saupoudre de farine les parois mouillées d'une capsule de porcelaine. On place dans celle-ci une seconde capsule renfermant quelques gouttes d'acide nitrique; on recouvre le tout d'une plaque de verre et on chauffe légèrement. Au bout de quelques instants on jette l'acide nitrique, et on le remplace par de l'ammoniaque : la farine se colore en rose au bout de peu de temps si elle a été fraudée. Voir des travaux sur la falsification des farines par M. Rivot (1) et M. Moitessier (2).

GOMMES.

344. Ces substances très répandues dans le règne végétal se gonflent dans l'eau ou s'y dissolvent en lui donnant une consistance mucilagineuse.

Au point de vue chimique, elles ont pour caractère essentiel de donner par ébullition avec l'acide nitrique un précipité d'acide mucique, de précipiter le sous-acétate de plomb.

Gomme arabique, arabine. — Elle exsude de diverses espèces d'acacias, les acacias *arabica, senegalensis, vera*; elle nous vient d'Arabie et du Sénégal.

Suivant M. Frémy la gomme arabique est une matière saline formée par la combinaison d'un acide, nommé l'acide *gummique,* avec la chaux et la potasse. On isole cet acide en versant de l'acide chlorhydrique dans la solution de gomme et en ajoutant de l'alcool : il se forme un dépôt amorphe, qui séché à 120° a la formule de la cellulose et de l'amidon, $C^{12} H^{10} O^{10}$. Cet acide est très soluble dans l'eau. Sa dissolution est lévogyre comme celle de gomme arabique. Lorsqu'on chauffe cet acide à 150°, il se transforme en un corps insoluble dans l'eau, nommé l'acide *métagummique,* et dont les sels sont également insolubles. La gomme arabique fournit avec les sels de fer au maximum un corps orangé floconneux, soluble dans les acides.

Cérasine. — La gomme qui suinte dans nos pays des cerisiers et des pruniers est un mélange de gummates solubles et

(1) *Annales de physique et de chimie,* 3e série, tome 47.
(2) *Annales d'hygiène,* avril 1868.

de métagummates insolubles; aussi ne se dissout-elle qu'incomplètement dans l'eau.

La cérasine devient soluble par ébullition avec l'eau, parceque les métagummates se transforment en gummates sous l'influence de l'eau bouillante.

Ces gommes chauffées avec de l'acide sulfurique étendu fournissent un sucre dextrogyre.

Gomme adragante ou bassorine. — Elle exsude de divers astragales du Levant, *astragalus verus, creticus.* Ces gommes sont formées en grande partie par une matière insoluble dans l'eau, ayant la propriété de se gonfler et de donner une gelée avec l'eau; l'action est rapide avec l'eau bouillante. Sous l'influence de l'eau bouillante acidulée elle donne du glucose.

La gomme adragante renferme souvent de l'amidon.

Mucilage. — Il existe dans une foule de parties végétales, dans les graines de coing et de lin, dans les fleurs de bouillon blanc, dans la racine de guimauve, etc., une substance ou des substances qui sous l'influence de l'eau chaude fournissent un mucilage épais qui parait être formé d'une matière gommeuse soluble et d'une autre insoluble. Les espèces béchiques et émollientes agissent par le mucilage qu'elles produisent au contact de l'eau.

Les gommes et les mucilages sont des matières fréquemment employées comme émollients. Les gommes servent à préparer des pastilles, des tablettes, un sirop; les mucilages, des potions.

Principes pectiques. — Diverses racines, la carotte, la betterave, etc., les fruits verts renferment une substance neutre, ternaire, insoluble dans l'eau, nommée la *pectose.*

Ce corps se modifie pendant la maturation et devient soluble: ce produit soluble a été appelé la *pectine.* La pectine soumise à l'action d'un ferment contenu dans les carottes, nommé la *pectase,* ou des solutions alcalines froides, très étendues, se change d'abord en un acide gélatineux désigné par le nom d'acide *pectasique,* puis en un autre qui est gélatineux également et qui est connu sous le nom d'acide *pectique.* Tous ces corps sont amorphes.

Suivant M. Frémy, à qui l'on doit les faits précédents, la gelée que forment les groseilles et les autres fruits est due à l'acide pectique produit par l'action de la pectase sur la pectine de ces fruits.

Ces corps se rapprochent des gommes en ce qu'ils fournissent par ébullition avec l'acide azotique un précipité d'acide mucique.

345. Les substances qui composent la nourriture des animaux sont très variables, mais elles peuvent être groupées en quatre classes :

1° Les matières féculentes et sucrées;

2° Les corps gras;

3° Les substances azotées (*albumine, caséine, fibrine*) : ces composés renferment, outre le carbone, l'oxygène et l'hydrogène, de l'azote et fréquemment du soufre et du phosphore;

4° Les matières minérales qui constituent la cendre que l'on obtient dans l'incinération des végétaux et des animaux.

Nous avons fait l'étude des corps de la première, de la seconde et de la quatrième classe; nous allons examiner les substances qui forment la troisième.

On admet en général que ces substances jouent dans l'organisme un rôle essentiellement différent de celui des matières sucrées et des corps gras. Ceux-ci serviraient à produire exclusivement la chaleur, et seraient détruits dans la respiration : de là le nom d'aliments *respiratoires* qu'on leur donne. Les principes albuminoïdes auraient pour effet de reconstituer les tissus, et on les désigne par le nom d'aliments *plastiques*. Cette distinction offre une certaine vérité, mais nous démontrerons qu'elle est trop exclusive (380).

MM. Dumas et Cahours ont établi que le blé, l'herbe, les graines, les racines renferment les mêmes principes que la chair, et, notamment, que les principes albuminoïdes font partie des végétaux comme des animaux.

L'albumine du sang et l'albumine du blé sont semblables. On trouve dans le gluten du blé des substances albuminoïdes qui se confondent avec l'albumine, la fibrine et la caséine animales.

Ces matières se distinguent :

1° *Par leur structure amorphe*. Les trois principales que nous venons de citer ne cristallisent pas; comme d'ailleurs elles ne sont pas volatiles, il est difficile de se faire une idée de leur constitution, et de les représenter par une formule. Cette formule est nécessairement fort complexe, parce que le soufre fait partie de ces corps mais n'y entre qu'à dose très faible. Lieberkulm représente leur composition par l'expression

$$C^{144} H^{112} Az^{18} S^{2} O^{44}.$$

2° *Par leur extrême instabilité*. La circonstance la plus insignifiante en apparence les fait passer de l'état soluble à l'état

insoluble, ou réciproquement, et en amène la transformation. Elles sont décomposées avec une extrême facilité sous l'influence de l'air et de l'eau. Cette altérabilité tout exceptionnelle constitue une propriété du plus haut intérêt, parce qu'elle leur permet de se prêter d'une façon merveilleuse aux transformations si variées qui se passent dans les organes, et l'on peut dire que ce sont les agents principaux du développement des animaux et des végétaux. Nous verrons par exemple que, quelle que soit la matière albuminoïde ingérée, elle se transforme dans l'estomac en substances identiques, les *peptones*, et que pendant l'incubation de l'œuf l'albumine paraît se changer en fibrine.

Classification. — Les matières albuminoïdes sont très nombreuses. On peut en former deux groupes. Celles du premier contiennent :

Carbone.........	53,5
Hydrogène......	6,9
Azote...........	15,6
Oxygène........	24,0
	100,0

Elles renferment, en outre, de 0,4 à 0,5 pour 100 de soufre, tandis que celles du second n'en contiennent pas. Le plus ordinairement on y trouve de petites quantités de matières minérales.

On désigne plus spécialement les premières sous le nom de matières *albuminoïdes*, parce que l'albumine est la plus répandue. On les connaît encore sous le nom de substances *protéiques*, parce que Mulder avait cru pouvoir les considérer comme formées par un radical unique, la *protéine*, à laquelle s'ajoutaient des proportions variables de soufre, de phosphore, etc.

Les principaux termes de ce groupe sont : l'*albumine*, dont on a admis diverses modifications, la *paralbumine*, la *métalbumine*, etc.; la *fibrine*, dont on connaît aussi différentes espèces, la *fibrine* du sang, la *fibrine* des muscles ou *myosine*; la *caséine*, envisagée par quelques expérimentateurs comme une combinaison d'albumine et d'alcali; l'*hémoglobine*, ou l'*hémato-cristalline*, substance colorante du sang qui se distingue des autres corps albuminoïdes par la propriété de cristalliser; la *vitelline*, principe du jaune d'œuf; divers principes, l'*ichtine*, l'*ichtline* l'*ichtydine*, l'*émydine*, retirés par MM. Valenciennes et Frémy des œufs de poisson.

La composition de tous ces corps est identique ou très voisine; on ne peut pas la préciser d'une façon certaine.

Cette constitution ne peut être établie que par leurs produits de dédoublement. On avait essayé sur eux, et notamment sur l'albumine, l'action des acides et des alcalis, et on avait obtenu beaucoup de substances qui se forment dans l'organisme sans en préciser le rapport.

M. Schutzenberger a étudié cette question en traitant 1 p. d'albumine par 3 p. de baryte hydratée, et 3 à 4 p. d'eau dans un autoclave vers 180° pendant 4 ou 6 jours. L'albumine fixe de l'eau en donnant des acides *carbonique, oxalique, sulfureux, acétique* et de *l'ammoniaque* : ces produits proviennent de la décomposition de l'*oxamide* (314), de l'*urée* (323), de la *taurine* (355) qu'on obtient sous la pression ordinaire. On produit de plus la *tyrosine* (345), des acides *amidés de la série grasse* (269), des acides *glutamique* et *aspartique,* et vraisemblablement des acides *amidés de la série acrylique* (263).

En admettant la formule donnée plus haut pour l'albumine, 1 équiv. fixerait 36 équiv. d'eau et donnerait p. 100.

4 à 4,5 oxamide et urée,
2,5 à 3 tyrosine,
7 à 7,5 taurine,
20 à 25 acides aspartique et glutamique,
60 à 65 acides amidés des deux séries à équiv. égaux.

Il se produit encore un peu d'acide lactique. Les autres matières albuminoïdes donnent les acides amidés en proportions différentes.

Les oxydants énergiques donnent les acides de la série grasse, leurs aldéhydes, leurs nitriles, de l'acide *benzoïque* et de l'*aldéhyde benzoïque.*

M. Béchamp, par une oxydation plus faible avec le permanganate, a obtenu de *l'urée.* Il paraît résulter de ces recherches que les matières albuminoïdes ne sont pas un même produit.

Les substances du second groupe ne sont pas sulfurées. Elles paraissent dériver des premières par addition d'azote et d'oxygène. Elles contiennent en centièmes :

Carbone.........	50,0
Hydrogène......	6,6
Azote...........	16,8
Oxygène........	26.6
	100,0

On y rencontre : l'*osséine*, matière des os qui se change en *gélatine* sous l'influence de l'eau bouillante; une substance très analogue, principe des cartilages que l'eau chaude transforme en *chondrine*; la matière de la corne, des ongles; celle des tissus; la substance qui forme la soie; divers principes qui produisent les phénomènes digestifs, la *ptyaline* de la salive, la *pepsine* du suc gastrique, la *mucine* du mucus, la *pyine* du pus, etc.; enfin différents produits qui résultent de l'action du suc gastrique sur les substances azotées, et appelés *albuminoses* ou *peptones*.

Les dissolutions des matières albuminoïdes dans la potasse ne précipitent pas les sels de cuivre. Les substances albuminoïdes décomposent pendant les phénomènes de la respiration comme sous l'influence des réactifs oxydants. On trouve des acides gras dans le sang; l'acide benzoïque et l'acide hippurique se rencontrent quelquefois dans l'urine : or le premier se produit par l'oxydation de l'essence d'amandes amères, et le second dérive de l'acide benzoïque.

Le réactif de Schweitzer (211) dissout les matières albuminoïdes comme la cellulose, ce qui semble lier les substances albuminoïdes à la cellulose, et donner un certain poids à une théorie, due à M. Hunt, qui consiste à envisager les matières albuminoïdes comme de la cellulose qui aurait fixé les éléments de l'ammoniaque et perdu les éléments de l'eau.

Caractères généraux. — Les matières de ces deux groupes dégagent, lorsqu'on les chauffe, l'odeur désagréable de plume brûlée. A la distillation, elles fournissent de l'eau, des huiles infectes et de l'ammoniaque à l'état de carbonate, de sulfhydrate et de cyanhydrate. Du charbon reste dans la cornue.

Les matières du premier groupe, maintenues pendant quelque temps à 50° ou 60° avec une dissolution de potasse, perdent du soufre et se dissolvent. Si l'on ajoute à la liqueur un excès d'acide acétique, il se dépose des flocons grisâtres d'une substance (*protéine de Mulder*). Les substances du second groupe ne possèdent pas cette propriété. Bouillies longtemps avec un alcali caustique, elles fournissent

de la tyrosine........	$C^{18}H^{11}AzO^{6}$,
de la leucine.........	$C^{12}H^{13}AzO^{4}$,
et du glycocolle......	$C^{4}H^{5}AzO^{4}$.

Elles sont tantôt solubles, tantôt insolubles dans l'eau; elles

sont, en général, insolubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Les solutions des matières albuminoïdes dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière. La quantité dont elles dévient la lumière polarisée est souvent le seul caractère qui permette de les distinguer les unes des autres.

L'acide chlorhydrique étendu au millième dissout les unes, gonfle seulement certaines autres et n'attaque pas certaines d'entre elles. L'acide chlorhydrique concentré et chaud attaque toutes ces matières en donnant des produits de dédoublement identiques qu'on obtient mieux avec l'acide sulfurique. Ces produits sont principalement le glycocolle, la leucine, la tyrosine.

Mises en digestion avec du nitrate acide de mercure, elles donnent une coloration rose ou violacée. L'acide nitrique les colore en jaune (*acide xanthoprotéique*). L'acide phosphorique ordinaire et l'acide acétique ne les précipitent pas, et même les redissolvent quand elles sont coagulées.

ALBUMINE.

346. Ce corps se trouve, soit dans l'organisme végétal (*infusion des céréales*), soit dans l'organisme animal (*sérum du sang, blanc d'œuf, lymphe, chyle*).

M. Wurtz l'a obtenue en délayant le blanc d'œuf dans le double de son poids d'eau, passant le liquide et précipitant l'albumine par l'acétate de plomb dissous. Le précipité est lavé à l'eau froide et décomposé par un courant de gaz carbonique qui précipite le plomb et laisse l'albumine en dissolution. Si l'on évapore la liqueur au-dessous de 59° elle se dépose sous une modification soluble; si l'on chauffe à 63° une portion de l'albumine se coagule, mais si on ne porte pas la température à 74° les $\frac{4}{5}$ restent dissous, de sorte qu'il faut admettre plusieurs états de l'albumine; mais la nature et la quantité des matières étrangères sont la cause principale de ces différences. La concentration de la liqueur intervient aussi, et si la solution est très étendue la coagulation n'a pas lieu. La chaleur ne possède pas seule la propriété d'opérer cette transformation; l'alcool, les acides, à l'exception de quelques-uns, tels que l'acide phosphorique, $PhO^5 3HO$, l'acide tartrique et l'acide acétique; les sels métalliques (acétate de plomb, sublimé corrosif), la créosote,

le tannin, etc., en jouissent aussi. Les alcalis entravent cette action.

L'albumine soluble est sans saveur, elle se dissout plus facilement dans l'eau salée que dans l'eau pure. L'acide chlorhydrique très dilué précipite les solutions d'albumine, mais un excès d'acide redissout ce précipité. L'acide chlorhydrique concentré dissout même le blanc d'œuf. Ces solutions ne renferment plus l'albumine mais une matière isomérique probablement qu'on obtient plus facilement avec la fibrine et la chair (347) et qui est insoluble dans l'eau : on l'a nommée *syntonine*.

L'albumine insoluble, chauffée dans un tube scellé avec de l'eau à 150° ou 160°, se dissout, mais cette modification soluble n'est pas coagulable par la chaleur.

L'albumine contient 1,5 pour 100 de soude dans l'organisme animal. Elle peut jouer le rôle d'un acide faible, car lorsqu'on la met en présence des solutions alcalines, elle se dissout. Quelques gouttes de potasse suffisent pour former avec l'albumine une combinaison gélatineuse, appelée l'*albuminate de potasse*, qui se dissout dans l'eau et cesse d'être coagulable par la chaleur. Cette liqueur étendue d'eau se trouble au contact de l'acide acétique, mais un excès de cet acide redissout le précipité. Elle a pris dans ce cas les propriétés de la caséine (348). La soude forme également des combinaisons solubles avec l'albumine. Cas albuminates n'ont pas le même pouvoir rotatoire suivant qu'on les a obtenus avec de l'albumine du sérum ou de l'œuf et même suivant qu'on emploie de l'albumine coagulée ou non coagulée.

Lorsqu'on place dans un appareil dialyseur (*M. Schutzenberger*) de l'albumine cuite dissoute dans la potasse et qu'on ajoute à ce liquide de l'acide acétique, l'acétate de potasse et l'acide acétique traversent la membrane et l'albumine reste, mais elle a passé à l'état soluble.

L'albumine du sang présente quelques différences avec l'albumine de l'œuf.

Albumine du sérum. — Déviation — 56° pour la lumière jaune, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, non précipitable par l'éther. Injectée dans les veines, elle est absorbée.

Albumine de l'œuf. — Déviation — 35° 5, plus difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, précipitable par l'éther. Injectée dans les veines, elle n'est pas absorbée.

On a trouvé dans le sang des matières albuminoïdes (*sub-*

stance fibrino-plastique, fibrinogène) (365) qui ont les caractères généraux de l'albumine et qui s'en distinguent en ce qu'elles sont précipitées par l'acide carbonique. La matière soluble du cristallin de l'œil possède aussi cette propriété.

La coagulation de l'albumine par l'alcool, le tannin et la chaleur, la formation d'une sorte de réseau qui remplit tout le liquide et qui précipite au fond toutes les matières en suspension et certaines substances dissoutes explique l'emploi des blancs d'œuf pour le collage du vin et la clarification des sirops, et l'utilité du sérum du sang pour la défécation des jus sucrés.

Sa coagulation par l'acétate et le sous-acétate de plomb explique son emploi pour débarrasser les liqueurs organiques des principes albuminoïdes.

Sa coagulation par le sublimé corrosif explique son emploi comme contrepoison de ce corps (221).

FIBRINE.

347. Le sang d'un animal se coagule de lui-même peu de temps après sa sortie de l'organisme. Ce phénomène est dû à la solidification d'un corps nommé la fibrine, qui, en se solidifiant, emprisonne dans une sorte de réseau les globules du sang, et donne naissance à une masse de consistance tremblante (*caillot*). On trouvera plus loin les recherches que l'on a faites pour expliquer cette coagulation (365). L'éther hâte cette coagulation; le sulfate de soude, la glycérine, etc., la retardent ou même l'arrêtent. On isolera la fibrine pure en battant le sang, au moment où il est tiré, avec des baguettes. Elle s'attache à ces corps, et si on la lave à l'eau, puis à l'alcool, on obtient une substance grisâtre, filamenteuse, qui est la fibrine insoluble. On l'obtient aussi en malaxant le caillot avec de l'eau tant que la liqueur s'écoule colorée.

La fibrine est insoluble dans l'eau froide ou chaude, mais si on la chauffe en vases clos avec de l'eau elle perd peu à peu la propriété de se solidifier. Elle est soluble dans les liquides alcalins et la solution précipite par les acides.

Lehmann avait conclu de ses analyses que la fibrine est de l'albumine oxygénée. M. Smée affirme que si l'on dirige de l'oxygène dans du serum défibriné, chauffé vers 36°, on transforme peu à peu l'albumine en flocons de fibrine. Ceci aurait besoin d'une nouvelle étude.

La fibrine du sang se gonfle lorsqu'on la traite par de l'eau

contenant un millième d'acide chlorhydrique. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique plus concentré et elle est alors changée en *syntonine*. Lorsque la fibrine a été récemment précipitée elle se dissout vers 35° à 40° dans l'eau chargée de certains sels, et notamment de nitrate de potasse et de sulfate de soude, et elle décompose le bioxyde d'hydrogène. Une chaleur de 70° lui enlève ces dernières propriétés.

L'albumine se transforme en fibrine dans l'œuf pendant l'incubation; inversement, si l'on conserve de la fibrine sous l'eau, elle devient peu à peu soluble, et cette liqueur est coagulée comme l'albumine par l'action de la chaleur.

Il y a diverses variétés de fibrine. (Voyez 365.)

Le gluten, qui constitue la matière plastique des céréales, à la composition et les propriétés générales de la fibrine.

Si on broie de la chair musculaire, bien lavée, avec de l'eau contenant 10 pour 100 de sel marin, elle se dissout en partie; si l'on verse cette solution dans de l'eau, on obtient une masse gélatineuse qui prend l'aspect de flocons par l'agitation. Cette matière lavée sur un filtre a reçu le nom de *myosine* ou *musculine*. Elle est soluble dans les acides, dans les alcalis étendus, et dans le sel marin; cette dernière solution se coagule vers 60°.

La myosine, en se dissolvant dans les acides étendus, s'altère, et se change en *syntonine* (346), qui est soluble comme la myosine dans les acides et dans les alcalis, mais qui s'en distingue par son insolubilité dans l'eau salée. On obtient plus simplement la syntonine en broyant avec de l'eau contenant 0,01 d'acide chlorhydrique de la chair bien débarrassée de sang par un lavage prolongé à l'eau. La chair broyée se dissout presque en entier. On filtre, puis on neutralise exactement la liqueur par le carbonate de soude : la syntonine se précipite en flocons gris. Cette matière est soluble dans les alcalis; ces solutions diffèrent des albuminates alcalins en ce qu'elles se précipitent même quand on les neutralise en présence d'un phosphate alcalin (346). Il y en a probablement plusieurs variétés.

CASÉINE.

348. C'est la matière azotée du lait. Pour l'en extraire on porte le lait à l'ébullition et on y ajoute quelques gouttes de vinaigre. Il se forme un abondant coagulum de caséine mélangée de beurre (*caseum*). On en retire la caséine pure en lavant ce dépôt plusieurs fois à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

La caséine est à peine soluble dans l'eau, elle se dissout dans les alcalis. Elle forme avec ces derniers corps des composés solubles, et avec les autres bases des sels insolubles. La caséine a la composition des albuminates de soude. Elle s'en distingue par divers caractères et notamment par la quantité dont elle dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière.

Les dissolutions de caséine ne sont pas coagulées par la chaleur, elles ne font que se recouvrir d'une pellicule blanche. Elles sont précipitées par l'acide acétique et les autres acides organiques; le lait se caille spontanément parce qu'il s'y développe de l'acide lactique. Ces deux propriétés distinguent la caséine de l'albumine.

Beaucoup de substances, le tannin, l'alcool, les plantes à réaction acide et diverses autres, les fleurs d'artichaut, de chardon, la grassette (*pinguicula vulgaris*), et surtout la présure, substance que l'on retire de la caillette des' jeunes veaux, coagulent le lait.

LÉGUMINE ou CASÉINE VÉGÉTALE.

Braconnot a retiré par l'eau des graines de légumineuses (*haricots*, *pois*) une substance qu'on a nommée la *légumine*, et qui présente la plus grande analogie avec la caséine.

VITELLINE.

Cette matière se prépare en traitant le jaune d'œuf cuit par de l'éther, qui enlève la matière grasse. Il reste une substance blanche insoluble dans l'eau. On l'obtient à l'état soluble en délayant dans l'eau du jaune d'œuf frais. La liqueur éclaircie se coagule vers 70° comme l'albumine, dont elle a les propriétés générales.

OSSÉINE. GÉLATINE. CHONDRINE.

349. Les substances du second groupe sont probablement constituées par une seule substance différemment agrégée et mêlée à des quantités variables de matières minérales. Elles sont insolubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acide acétique. Elles se gonflent dans les liqueurs alcalines froides et se dissolvent dans ces liquides à chaud.

On observe des différences sensibles entre les divers termes.

La matière des os (*osséine*), traitée par l'eau bouillante, four-

nit la *gélatine*. Les cartilages donnent dans la même circonstance un produit qui a la plupart des propriétés de la gélatine, mais qui en diffère par ce double fait qu'il précipite par les acides et par l'alun : on l'appelle *chondrine*.

La matière cornée et élastique est beaucoup plus difficilement attaquée par l'eau chaude dans la marmite de Papin que la substance des os et des cartilages.

Pour préparer la gélatine, $C^{12} H^{10} Az^2 O^4$, on dégraisse les os avec de l'eau bouillante, puis on les met en macération avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, qui dissout la partie minérale (*carbonate et phosphate calcaires*). La partie organique reste en conservant la forme de l'os, mais elle est flexible et élastique. On décante la solution et on l'emploie pour préparer le phosphate de chaux ou pour fabriquer des engrais. La substance organique, bien debarrassée d'acide par une macération avec un lait de chaux ou avec une solution faible de carbonate de soude, est introduite dans des chaudières avec de l'eau que l'on porte peu à peu à l'ébullition. La matière organique s'affaisse et entre en dissolution; on la décante dans une chaudière inférieure chauffée au bain-marie, où se déposent diverses matières non dissoutes, et on la soutire dans des moules en bois, où la liqueur se prend en gelée. On renverse ces moules et on divise le pain qui s'est détaché, en feuilles minces que l'on sèche sur des filets.

Les tendons, les peaux, les cornes, et les autres productions épidermiques sont employées aussi pour la fabrication de gélatine; on les traite simplement par l'eau bouillante.

Darcet montra en 1817 que l'on pouvait fabriquer directement la gélatine avec les os en les exposant dans un autoclave à de vapeur chauffée à 104°. La solution obtenue a l'aspect du bouillon, et on avait espéré produire ainsi un aliment très substantiel à bon marché; mais il a été reconnu que la puissance nutritive de cette matière est très faible, et l'emploi de gélatine dans l'alimentation est totalement abandonné.

La gélatine la plus pure est l'ichthyocolle ou colle de poisson. Elle se fabrique en Moldavie, et sur les bords de la mer Caspienne principalement, avec la vessie natatoire du grand esturgeon et celle des *acipensères*. La vessie bien nettoyée est ramollie par un pétrissage dans des linges et contournée en forme lyres, de cordons ou de plaques.

La gélatine est soli … colore et transparente. L'eau bouillante la dissout en g … ntité; la liqueur se prend en g par le refroidisse … ième suffit pour donner à l'

la consistance gélatineuse. Une ébullition longtemps soutenue avec l'eau lui enlève la propriété de former une gelée par le refroidissement. Le tannin la précipite. Sous l'influence de l'ébullition avec de l'acide sulfurique dilué, elle se change en glycocolle (269).

DIGESTION.

350. Un être organisé ne vit qu'à la condition de se nourrir, c'est-à-dire de puiser dans les corps qui l'entourent les substances nécessaires à la formation et à l'entretien de ses organes.

Les aliments des animaux sont rarement assimilables à l'état où ils se trouvent dans la nature; aussi doivent-ils subir dans certaines parties du corps une préparation qui les rende absorbables De là l'existence d'une fonction particulière, la *digestion*. Cette fonction s'exécute dans des organes appelés *organes digestifs*. Ils varient de complexité dans les divers termes de l'échelle animale; ils diffèrent de forme avec la nourriture.

L'appareil digestif est très complexe chez l'homme. Si l'aliment est solide, il doit être dissous. Tout corps liquide n'est pas immédiatement assimilable, souvent il doit être transformé. Rappelons-nous que les substances colloïdes ne traversent pas les membranes poreuses avec la même facilité que les matières cristallisées.

Nous allons faire connaître la manière dont chaque classe (345) d'aliments devient soluble et comment elle s'absorbe.

SALIVE.

351. Les aliments sont soumis dans la bouche à une action mécanique sous l'influence d'un liquide sécrété par des glandes placées par paires de chaque côté de la bouche (*parotides, sous-maxillaires et sublinguales*).

On a introduit des canules dans les canaux excréteurs des glandes parotides et sous-maxillaires, et en excitant la sécrétion on a pu examiner ces produits isolés. Ils ne sont pas semblables les uns aux autres, et pris isolément ils n'ont pas d'activité digestive, tandis que leur mélange, constituant la salive mixte, jouit de la propriété de saccharifier les matières amylacées.

La sécrétion parotidienne et un liquide clair, non filant, légèrement alcalin, contenant de 1,0 à 1,6 pour 100 de matières solides, parmi lesquelles sont des chlorures alcalins, des phos-

graisses, une matière organique soluble dans l'alcool et dans l'eau une autre, la ptyaline, qui est le principe le plus important de la salive, et enfin du sulfocyanure de potassium.

La ptyaline est combinée à de la potasse, de la soude et de la chaux. Ces combinaisons ressemblent à celles de l'albumine avec ces bases, mais la ptyaline est gélatineuse et non coagulable par la chaleur, et par la plupart des sels métalliques. Le bichlorure de mercure, l'acetate de plomb, le tannin la précipitent.

Les glandes sous-maxillaires sont sous la dépendance du nerf facial et des rameaux du grand sympathique; la sécrétion varie suivant qu'on a excité par des décharges d'induction l'un ou l'autre nerf.

Le liquide sécrété à la suite de l'excitation du grand sympathique est épais, alcalin et riche en matériaux solides. Le liquide obtenu par l'excitation du nerf facial est moins concentré. Il est alcalin, il contient des cellules épithéliales, de petites quantités d'albumine, de globuline et d'une matière (*mucine*) à laquelle il doit son apparence mucilagineuse et qui ne se trouve pas dans la sécrétion parotidienne.

On n'a pas pu recueillir le liquide des glandes sublinguales à l'état de pureté. On sait seulement qu'il est visqueux, gluant même.

Le mucus buccal a une réaction légèrement acide.

La salive mixte est un liquide trouble, filant, inodore et sans saveur. Elle dépose des débris d'épithélium. Sa densité varie chez l'homme de 1,004 à 1,008.

Sa réaction est alcaline, elle contient 0,40 à 1 pour 100 de matières solides, dont le tiers environ est formé de principes minéraux constitués surtout par des carbonates, des phosphates, et des chlorures alcalins.

La salive renferme, sur 1000 parties,

	Mitscherlich.	Jacubowitsch.
Eau	984,50	992,16
Matières solides	10,50	4,84
Ptyaline	5,25	1,34
Mucus et épithelium	0,05	1,62
Sulfocyanure		0,06

D'après M. Longet, le sulfocyanure de potassium est un produit normal de la salive. On le reconnaît en versant un persel de fer dans la salive : elle se colore en rouge. Ce sel n'existe

pas dans le sang, la sueur, l'urine, les larmes, le liquide pancréatique ; il paraît être caractéristique pour la salive. Ce sel ne résulte pas d'une altération spontanée de la salive. Il est toujours en proportion très petite. La coloration par le perchlorure de fer s'observe d'ordinaire directement sur la salive; dans quelques cas la salive est trop diluée, et la coloration n'apparaît qu'après l'évaporation de la salive au bain-marie.

Lorsqu'on la fait bouillir, elle devient opalescente par suite de la précipitation de l'albumine. L'acide nitrique la colore en jaune en attaquant les substances albuminoïdes. L'alcool en précipite la ptyaline mêlée à des matières azotées.

La salive exposée à l'air se recouvre d'une pellicule de carbonate de chaux, et l'on trouve quelquefois des concrétions de ce sel dans les conduits excréteurs des glandes salivaires.

Un homme adulte sécrète environ 1,200, à 1,500 grammes de salive par 24 heures. On excite cette sécrétion par des injections hypodermiques de 0,010 de chlorhydrate de pilocarpine; on peut en obtenir jusqu'à 160 grammes.

La salive possède des fonctions mécaniques évidentes dans la digestion : elle facilite la mastication en imprégnant les aliments, elle lubréfie le bol alimentaire et rend la déglutition possible ; enfin, en raison de sa consistance visqueuse et mousseuse, elle emprisonne de l'air qui est entraîné dans le canal œsophagien avec la substance alimentaire.

La déglutition est favorisée beaucoup plus par le mucus que par la salive proprement dite; ce mucus est sécrété par des glandes situées à la base de la langue dans le voile du palais, aux amygdales et surtout dans le pharynx.

On a contesté que la salive ait pour fonction chimique de saccharifier l'amidon, parce que le bol alimentaire ne reste qu'un instant très court en contact avec la salive, et que la dose de salive sécrétée est indépendante de la fécule qui entre dans les aliments. La proportion de salive s'accroît lorsque l'aliment est sec ou dur; elle diminue quand l'aliment est mou, même lorsqu'il est formé de bouillie de fécule; en un mot, elle semble varier en sens inverse de l'humidité de la nourriture.

En outre, l'on remarque que les glandes salivaires existent à l'état rudimentaire dans les animaux qui ne mâchent pas leur nourriture. En conséquence, le rôle de cette sécrétion est surtout mécanique.

Cependant M. Mialhe indique l'expérience suivante : mâchez du pain azyme pendant quelque temps et passez le produit sur un

papier Berzélius. Broyez avec de l'eau du même pain, et filtrez le liquide. Le premier ne se colore pas par l'iode, il brunit quand on le chauffe avec de la potasse. Le second bleuit en présence de l'iode.

D'après le même savant cette action serait due à la *ptyaline*, substance amorphe insoluble dans l'alcool, qui y entre pour 1 à 2 millièmes, et qui pourrait saccharifier jusqu'à 2000 fois son poids de fécule; en outre elle effectuerait cette transformation avec une extrême rapidité. Ce corps aurait donc les propriétés de la diastase végétale.

D'autre part, il a été constaté directement sur le suc gastrique par MM. Mialhe, Longet, Schiff, que si le suc gastrique pur n'a pas la propriété de saccharifier l'amidon, cette saccharification par la salive n'est pas arrêtée par l'acidité du suc gastrique, et par conséquent la salive qui est entraînée dans l'estomac peut continuer à saccharifier les aliments féculents dans cet organe. Il est donc vraisemblable que la salive joue ce rôle dans la digestion.

La salive émulsionne les matières grasses. Elle paraît sans action sur le sucre, la gomme, la cellulose et les matières albuminoïdes.

Dans le diabète on ne trouve pas de sucre dans la salive, à moins qu'il ne s'y mêle du mucus nasal ou bronchique. Dans les maladies inflammatoires des voies supérieures, dans le muguet, la salive devient acide et on ordonne des boissons alcalines diluées. On y trouve de l'albumine dans la maladie de Bright. Le mercure y est manifeste dans les cas de salivation mercurielle; le plomb se trouve dans la salive des saturnins et l'arsenic ne se rencontre pas dans celle des personnes soumises à un traitement arsenical. Après l'emploi des préparations iodées et bromées, on rencontre de l'iode et du brome dans la salive.

Le tartre des dents renferme environ sur 100 parties, 25 de matières organiques, et 75 de matières minérales formées surtout de phosphate de chaux; le reste est du carbonate de chaux et de fer et de la silice.

SUC GASTRIQUE.

352. Le suc gastrique est sécrété dans la muqueuse de l'estomac par un nombre immense de glandes. Celles-ci se montrent sous le microscope comme des tubes sensiblement cylin-

driques, communiquant avec des tubes secondaires remplis de cellules arrondies. La membrane de l'estomac sécrète aussi un mucus par des glandes cylindriques qui se distinguent des précédentes en ce que les tubes secondaires ne présentent pas de cellules arrondies, mais qu'ils contiennent des granulations très fines.

Ces glandes se terminent dans le tissu celluleux au milieu des derniers rameaux des artères stomacales et des premières veinules de l'estomac. Dans la muqueuse naissent une foule de vaisseaux lymphatiques.

Le suc gastrique n'est pas sécrété pendant la vacuité de l'estomac.

Dès que les aliments pénètrent dans l'estomac, la muqueuse se gonfle et prend un teinte sanguine, puis le suc est sécrété. On peut en déterminer la production en irritant cette membrane ou en la frottant avec des corps rugueux. La glace et l'eau froide, le vin, les amers, le café, le sous-nitrate de bismuth, le bicarbonate de soude et en général les corps alcalins (la salive est de ce nombre) activent cette sécrétion. On se procure facilement le suc gastrique, ou plutôt le liquide mixte formé par ce suc, le mucus stomacal et la salive, en pratiquant une fistule à l'estomac d'un animal. Ce liquide peut être obtenu débarrassé de salive en faisant une ligature à l'œsophage; le chien et le mouton supportent bien ce genre d'opération.

Le suc gastrique peut être en grande partie séparé du mucus par la filtration.

Le mucus est alcalin. Lorsque l'estomac n'a pas reçu d'aliments depuis un temps très long, la sécrétion muqueuse se produit seule et le liquidé de l'estomac peut devenir alcalin. Le suc gastrique est sécrété en quantité très considérable.

Il forme un liquide à peine coloré, d'une odeur légère, d'une acidité franche, un peu plus dense que l'eau. Il se conserve sans altération pendant un temps très long, il perd sa faculté digestive par l'ébullition, il n'est pas altéré par la congélation.

L'analyse du suc gastrique mêlé de salive a fourni à M. Schmidt :

	Homme.	Chien.
Matière organique......	8,79	17,12
Acide chlorhydrique....	0,20	3,05
Chlorure de potassium..	0,55	1,12
» sodium....	1,46	2,50

Chlorure de calcium....	0,06	0,62
» ammonium.		0,47
Phosphate de chaux....		1,73
» magnésie.	0,14	0,23
» fer.......		0,08
Eau..................	988,80	973,08
	1000,00	1000,00

Ces analyses sont la moyenne de plusieurs; il est bien évident d'ailleurs que la composition de ce liquide, comme celle des autres liquides de l'organisme, doit varier non seulement dans les quantités, mais même quelquefois dans la nature des éléments.

Toutes les analyses du suc gastrique montrent que c'est un corps acide. La nature de cet acide a fait l'objet de longues discussions entre divers expérimentateurs et surtout entre MM. Blondlot et Scamidt. Suivant le premier, l'acidité serait due au phosphate acide de chaux; d'après le second, elle proviendrait de l'acide chlorhydrique.

On trouve, il est vrai, du phosphate de chaux dans le suc gastrique; mais d'après MM. Lehmann et Schiff ce sel proviendrait de l'action du suc gastrique sur la matière des os, et ce sel n'existerait pas dans le suc gastrique d'animaux soumis à une nourriture privée de cette matière. En conséquence ce sel acide n'est pas un produit normal et constant du suc gastrique.

M. Schmidt s'appuie sur les expériences suivantes. Il dose la quantité de chlore contenue dans un poids connu de suc gastrique au moyen du nitrate d'argent, et il détermine les bases contenues dans ce suc. Or la quantité d'acide chlorhydrique correspondant au poids de chlore déterminé par l'analyse s'est toujours montrée plus grande que celle qui est nécessaire pour la neutralisation des bases : il en a conclu qu'il existe de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique.

De plus, ayant déterminé la quantité d'acide libre en saturant le suc par une base titrée, il a constaté que l'acide libre est à peu près égal au poids d'acide chlorhydrique en excès résultant du dosage précédent.

D'après M. Richet fils, l'acidité moyenne du suc gastrique équivant à 1gr,7 d'acide chlorhydrique pour 1000 gr. de liquide. Il n'a jamais trouvé moins de 0gr,5 ni plus de 3gr,2.

Le vin et l'alc[illegible]nt cette acidité. Le sucre la diminue.

Le suc gastrique est moins acide en dehors de la digestion que pendant la digestion, et elle augmente vers la fin.

Le suc gastrique pur ne contient *presque* que des acides minéraux. Abandonné à lui-même il fermente et il se développe des acides organiques, dont le plus abondant est l'acide sarcolactique. L'acide chlorhydrique n'est pas libre dans le suc gastrique ; il s'y trouve à l'état de combinaison avec la tyrosine, la leucine et peut-être des substances analogues, et le carbonate de chaux n'enlève pas complètement l'acidité du suc gastrique.

L'acide joue un rôle important dans la dissolution des principes albuminoïdes, car, d'une part, MM. Bouchardat et Sandras ont établi que l'eau contenant un millième d'acide chlorhydrique peut dissoudre la fibrine et le gluten. D'autre part, si l'on sature l'acidité du suc gastrique par une base, les substances albuminoïdes ne s'y dissolvent pas, et il suffit d'ajouter à ce suc impuissant quelques gouttes d'acide minéral, ou même d'acide acétique ou lactique pour le rendre capable de dissoudre les matières albuminoïdes. Parmi les acides, l'acide chlorhydrique et l'acide lactique semblent doués d'une efficacité plus grande.

Il faudrait se garder de conclure que la présence de l'acide suffise pour opérer la digestion, car la viande et le blanc d'œufs cuits ne sont pas solubles dans l'acide chlorhydrique dilué.

L'observation a montré que si l'on fait une infusion de la membrane muqueuse de l'estomac et que l'on acidifie ce liquide, il dissout les matières albuminoïdes aussi bien que le suc gastrique. Les membranes muqueuses des autres organes ne jouissent pas de cette propriété.

C'est Wasmann qui le premier a retiré de la muqueuse de l'estomac le principe actif de cette transformation. C'est une substance albuminoïde; elle est connue sous le nom de *pepsine*.

On prépare ordinairement la pepsine avec la membrane muqueuse de l'estomac d'un animal récemment tué. Elle contient alors du phosphate de chaux et plusieurs autres substances.

On détache la muqueuse, on la lave, on la fait macérer vers 35°, dans de l'eau, puis on filtre. On verse dans la liqueur une solution de sublimé corrosif, on recueille le dépôt, puis on le décompose par un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité de sulfure est séparé par le filtre, et la liqueur contenant la pepsine est évaporée à sec à une basse température.

La pepsine s'obtient moins impure avec le suc gastrique. Quelquefois on se contente de verser dans le suc gastrique filtré 10 à 12 fois son volume d'alcool à 90°. Il se forme des flocons blancs qu'on peut purifier par une dissolution dans l'eau et par une précipitation au moyen de l'alcool.

La meilleure méthode est celle de Schimdt. On neutralise le suc gastrique par de l'eau de chaux, on filtre, on évapore à consistance de sirop, et on précipite par l'alcool concentré. On redissout la pepsine dans l'eau, on la précipite par le bichlorure de mercure, et on traite le dépôt comme nous l'avons indiqué plus haut.

On remplace avec *avantage* le bichlorure de mercure par le sous-acétate de plomb, qui forme avec la pepsine une combinaison insoluble.

Brücke a indiqué le procédé suivant : la muqueuse de l'estomac lavée est mise en digestion vers 38° avec de l'acide phosphorique, qui la dissout. On précipite la pepsine par l'eau de chaux, on lave le dépôt, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et on ajoute à la liqueur une solution concentrée de cholestérine dans un mélange de 1 p. d'éther et de 4 p. d'alcool : il se précipite un mélange de pepsine et de cholestérine, qu'on lave d'abord avec de l'eau, puis avec de l'éther pour enlever l'acide chlorhydrique et la cholestérine.

Il est clair que suivant qu'on emploiera dans la thérapeutique la pepsine préparée par l'une ou l'autre de ces méthodes on obtiendra des résultats fort différents, et c'est ce qui explique les faits contradictoires publiés sur cette matière dans ces temps derniers.

La pepsine bien préparé forme une substance gommeuse, jaunâtre, soluble dans l'eau. Dissoute dans 50 à 60, 000 parties d'eau acidulée, elle dissout en six à huit heures le blanc d'œuf coagulé par la chaleur. Seule elle est sans pouvoir dissolvant.

La chaleur ne coagule pas la pepsine, mais lui enlève sa faculté digestive. Le sous-acétate de plomb, le sublimé corrosif, l'alcool et le tannin la précipitent.

Le pepsine peut à elle seule coaguler le lait.

La réunion de la pepsine et de l'acide est nécessaire à la digestion stomacale. On a remplacé avec succès les acides de l'estomac par la plupart des autres acides. On peut très facilement produire des digestions artificielles avec de la pepsine et une dose convenable d'acide, ou mieux avec du suc gastrique lui-même; si la proportion d'acide est trop forte, l'action s'arrête,

dans d'autres cas on l'active en ajoutant un peu d'acide au mélange. La température la plus convenable est de 38 à 40°; le travail est très lent à 50° et à 12°, il est nul à 100° et à 5°.

L'albumine liquide ne se coagule pas dans l'estomac, elle se dissout, et la dissolution n'est pas coagulable par la chaleur et par les acides. L'albumine cuite se change en une matière molle nacrée, puis en une sorte de pulpe qui se dissout peu à peu.

La fibrine est attaquée plus énergiquement que l'albumine ordinaire par ce suc, ce qui tient vraisemblalement à ce que la fibrine est neutre, tandis que l'alcali de l'albumine sature l'acidité du suc gastrique et arrête son action. La fibrine du sang est attaquée plus rapidement que la fibrine des muscles; elle se gonfle d'abord, puis elle se change en une poudre grise qui se dissout. Le gluten se dissout très facilement. La caséine liquide se coagule, puis se dissout à la façon de l'albumine cuite.

On a retiré de certaines plantes, *Nepenthes, Drosera, Darlingtonia,* une matière qui se comporte comme la pepsine. Aucune n'a une puissance digestive aussi forte que le suc du *Carica papaya.* Ce liquide évaporé, repris par l'alcool absolu, donne un précipité blanc, amorphe, soluble dans l'eau, contenant 10,6 p. 100 d'azote, ayant les réactions de la pepsine animale, sauf qu'elle dissout la pepsine de grandes quantités de fibrine, non seulement en présence d'une petite quantité d'acide mais même dans un milieu neutre ou légèrement alcalin. MM. Bouchut et Wurtz l'ont nommée *papaïne.* Elle dissout la fibrine en donnant une peptone qui a les caractères de la fibrine peptone.

On désigne sous le nom de *peptones* les produits de transformation des matières albuminoïdes sous l'influence du suc gastrique.

Les peptones dérivées de la fibrine, de l'albumine, de la caséine sont des poudres blanches, amorphes infusibles, très solubles dans l'eau et l'acide acétique cristallisable, coagulables par l'alcool, l'acétate de plomb, le sublimé, le tannin. Elles possèdent une légère réaction acide et se comportent comme des acides amidés faibles. Les solutions de peptone dans ce dernier acide donnent avec les acides minéraux des masses visqueuses qui se dissolvent dans l'eau et qu'il faut considérer comme de vrais sels, car l'acide y est fortement retenu.

Ces trois peptones ont les mêmes réactions; néanmoins elles

se distinguent par le pouvoir rotatoire qui est le plus faible pour l'albumine-peptone, et le plus élevé pour la caséine-peptone. Elles sont lévogyres. La fibrine-peptone paraît avoir pour caractère spécifique de donner avec l'acide picrique un précipité jaune soluble dans un excès de peptone, et d'acide picrique. Elles paraissent donc être des corps distincts au même degré que les matières albuminoïdes qui les forment sont distinctes entre elles. Les récentes expériences montrent qu'elles ont la composition des matières albuminoïdes, et renversent l'opinion que ce sont des produits impropres ou du moins peu utiles à la nutrition, car elles contiennent 16 0/0 au moins d'azote. Elles diffèrent des matières albuminoïdes par une tendance moindre à la coagulation et à la précipitation, et par la possibilité d'être assez facilement dialysées.

Chimiquement elles s'en distinguent en ce qu'elles ne précipitent pas par l'acide azotique ni par le ferro-cyanure de potassium additionné d'acide acétique.

Assez semblables à la gélatine elles ne forment cependant pas de gelée par le refroidissement de leurs solutions chaudes.

Mulder et Meissner les a considérées comme des produits de dédoublement; Adam Kiewciz comme des matières albuminoïdes privées de toute structure; Mialhe Lehmann, Maly, Herth comme ces matières modifiées par isomérie; Wurtz, Hoppe Seyler et Henninger comme des produits d'hydratation. Il est difficile de déterminer expérimentalement si elles se forment par hydratation par ce que le poids moléculaire des matières albuminoïdes est au moins 1612 et que la fixation d'1 moléc. d'eau, 18, représente à peine 0, 05 p. 100. Mais on est tenté d'admettre cette dernière hypothèse parce qu'elles se forment sous l'influence de l'eau bouillante, des acides étendus, c'est-à-dire des agents hydratants, et d'autre part, M. Henninger a obtenu, sous l'influence des agents deshydratants, un corps voisin de la *syntonine* (346-347), coagulable par la chaleur et par les acides comme les matières albuminoïdes.

Le suc gastrique ne dissout pas toutes les matières azotées des aliments. Une partie échappe à son action et ne se transforme que dans les intestins. On admet, en général, que le suc gastrique n'agit pas sur les matières grasses; d'après quelques physiologistes, il les émulsionnerait légèrement, ou même il saponifierait les corps gras neutres.

La fécule et l'amidon ne sont pas transformés par le suc gas-

trique, mais il paraît démontré que la salive peut continuer son action sur ces matières en présence du suc gastrique.

Il résulte des recherches de MM. Bouchardat et Sandras que le suc gastrique intervertit le sucre de cannes. Cette action est due à l'acide qu'il renferme.

Le suc gastrique des personnes diabétiques renferme du sucre. Dans le catarrhe de l'estomac la sécrétion muqueuse est très forte, et il se forme divers acides organiques.

FOIE. BILE.

353. On sait depuis longtemps que le foie sécrète la bile. M. Cl. Bernard a démontré récemment que cet organe produit du sucre.

Le foie n'est pas une poche; c'est une glande formée de petites cellules de forme polyédrique irrégulière, dont le diamètre est voisin de 1/40 de millimètre. Ces cellules se réunissent pour former des lobules sur lesquels viennent s'épanouir les derniers rameaux de la veine porte, et du centre desquels partent une foule de petits canaux, appelés *canaux biliaires*, formés d'une membrane épithéliale. La bile paraît être sécrétée par cet épithélium; la matière génératrice du sucre (*glycogène*) s'élabore dans les cellules. La bile se réunit dans le canal hépatique, qui se divise en deux branches : la première va directement au duodenum, la seconde appelée *canal cystique*, conduit la bile dans une poche membraneuse, qui est la vésicule biliaire ou la vésicule du fiel, où elle se modifie; de là elle passe dans le duodenum. Nous distinguerons donc la bile hépatique ordinaire et la bile cystique.

Le foie reçoit aussi l'artère hépatique et des faisceaux de nerfs. Il s'en échappe des canaux lymphatiques et un système de veines, les veines sushépatiques.

On a extrait du foie, outre la bile, du glucose, une matière analogue à l'amidon, appelée le *glycogène*, des corps gras, et divers produits azotés, la leucine, la tyrosine et la xanthine. Enfin on y trouve des sels métalliques et les autres corps introduits accidentellement dans l'organisme; c'est pourquoi l'on doit toujours dans les recherches toxicologiques opérer sur le foie plutôt que sur tout autre organe.

La quantité de bile sécrétée est considérable. Ainsi les cochons d'Inde sécrètent en vingt-quatre heures une quantité de bile pesant environ deux mille fois plus que leur foie. Pour

l'extraire on vide la vésicule biliaire, ou bien on lie les vaisseaux biliaires et on pratique des fistules.

La bile avant son arrivée dans la vésicule n'a pas d'odeur. Elle prend une odeur forte, une saveur amère et elle se concentre par son séjour dans cette vésicule, et elle forme alors un liquide visqueux, verdâtre ou brun. La densité varie de 1,022 à 1,033.

Sa réaction normale est légèrement alcaline. Elle est coagulée par les acides; le coagulum est formé par deux acides, l'acide taurocholique et l'acide cholique ou glycocholique.

La bile contient de 9 à 18 pour 100 de principes solides chez l'homme; on en rencontre un peu moins dans la bile du bœuf et du porc. La plus grande partie de ce résidu est formée par des combinaisons des deux acides que nous venons de nommer avec diverses bases, presque exclusivement la soude. La bile est donc en grande partie un véritable savon, elle mousse par l'agitation.

Les autres principes solides de la bile sont : un corps organique neutre, nommé la *cholestérine*, de la mucine (351) qui lui communique sa viscosité; aussi peut-on la filtrer commodément après en avoir précipité la mucine par 2 à 3 fois son volume d'alcool fort. Cette mucine n'existe pas dans les canaux, hépathiques; ce qui prouve qu'elle est sécrétée par les parois de la vésicule biliaire, une matière colorante, des corps gras neutres et des sels. Le mucus, le pigment, les acides sont précipités par le sulfate d'ammoniaque et il reste un liquide incolore qui n'offre plus la réaction de Pettenkofer.

M. Strecker en a extrait une base qu'il a nommée la *choline*. Cette matière est identique à la *névrine*, que l'on a retirée du cerveau et du jaune d'œuf. M. Wurtz a montré que le glycol chlorhydrique peut fixer de la triméthylamine, et que le produit obtenu est le chlorhydrate de choline ou de névrine. Sa formule est $C^{10}H^{15}AzO^{4}$.

COMPOSITION DE LA BILE.

	Homme de 49 ans décapité.	Femme de 23 ans déca-pitée.	Homme de 68 ans mort de chute.	Enfant de 12 ans mort de blessure.
Eau	822,7	898,1	908,7	828,1
Matières grasses	177,3	101,9	91,3	171,9
Sels des acides biliaires	107,9	56,5		
Graisse / Cholestérine	47,3	30,9	73,7	148,0
Mucus, matières colorantes	22,1	14,5	17,6	23,9
Sels minéraux	10,8	6,3	»	»
Gorup-Besanez.				

Ces sels sont principalement du chlorure de sodium, des phosphates. On y trouve 1 à 2 p. 100 de fer, et c'est surtout par la bile que ce métal est eliminé du corps.

On y a trouvé de petites quantités d'oxygène et d'azote, et des proportions assez considérables d'acide carbonique. Ce dernier gaz s'y rencontre soit à l'état libre, qui peut être extrait par la pompe à mercure, soit à l'état d'une combinaison dont on retire le gaz au moyen de l'acide phosphorique. L'acide carbonique combiné est beaucoup plus abondant que l'acide libre. Une nourriture animale augmente la dose d'acide carbonique.

354. Acides de la bile. — La bile de l'homme renferme les deux acides; celle des herbivores contient surtout des cholates, et celle des carnivores surtout des taurocholates. Ceux-ci existent à peu près seuls chez le chien et ils abondent dans la bile des poissons et des serpents.

La bile de porc contient des acides spéciaux, l'acide hyoglycocholique, l'acide taurohyocholalique.

Les acides de la bile n'ont été rencontrés que dans cette sécrétion; on ne les a pas obtenus artificiellement.

Pour préparer les deux acides de la bile on verse dans de la bile de bœuf de l'acétate neutre de plomb, qui précipite à peu près seul l'acide glycocholique à l'état de sel de plomb. On recueille ce composé, on le lave, on le fait bouillir avec de l'alcool à 85°, et on filtre la liqueur bouillante. On la soumet

à un courant d'hydrogène sulfuré pendant qu'elle est encore tiède, on jette le sulfure de plomb sur un filtre et on le lave jusqu'à ce que le liquide se trouble. L'acide glycocholique se précipite; on le purifie par l'eau bouillante.

Le taurocholate alcalin n'a pas été précipité par l'acétate de plomb. On ajoute à la liqueur du sous-acétate de plomb jusqu'à ce que le précipité prenne la consistance d'un emplâtre; on peut même ajouter un peu d'ammoniaque ; on recueille ce précipité, on le lave, et on le met en suspension dans l'eau. On dirige dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre pour séparer le sulfure, et on évapore la liqueur. L'acide taurocholique se dépose en poudre blanche.

L'acide glycocholique, $C^{52}H^{43}AzO^{12}$ forme des aiguilles blanches, assez solubles dans l'alcool. Il faut 100 p. d'eau bouillante et 300 p. d'eau froide pour le dissoudre. Il fournit avec les solutions alcalines et avec la baryte des sels solubles cristallisables.

Les liqueurs alcalines bouillantes, les acides étendus le dédoublent en un acide cholalique et en glycocolle par fixation d'eau :

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{acide glycocholique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{glycocolle.}} + \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{acide cholalique.}}.$$

Par ébullition avec l'acide chlorhydrique ou sulfurique concentrés, il fournit divers produits successifs :

de l'acide cholonique, $C^{52}H^{41}AzO^{10}$ et de l'eau,
de l'acide choloïdique, $C^{48}H^{38}O^8$, et du glycocolle,
de la dyslisine, $C^{48}O^{36}O^6$, du glycocolle et de l'eau.

L'acide taurocholique, $C^{52}H^{45}AzO^{14}S^2$, n'a pas été obtenu cristallisé. Il se dissout dans l'alcool et dans l'eau qui prennent une réaction acide. Il se détruit en partie par l'évaporation de sa solution dans l'eau. Il fixe deux équivalents d'eau lorsqu'on le fait bouillir avec des solutions alcalines. Il se forme de l'acide cholalique et de la taurine.

$$C^{52}H^{45}AzO^{14}S^2 + H^2O^2 = C^{48}H^{40}O^{10} + \underbrace{C^4H^7AzO^6S^2}_{\text{taurine.}}.$$

355. **Taurine,** $C^4H^7AzO^6S^2$. — Cette substance, qui est

sulfurée, se prépare en faisant bouillir plusieurs heures la bile du bœuf avec un excès d'acide chlorhydrique. On filtre, puis on ajoute alors à la liqueur cinq ou six fois son poids d'alcool bouillant, et on laisse refroidir lentement. La taurine, qui est à peu près insoluble dans l'alcool, se sépare en prismes rhomboïdaux incolores.

La taurine a été produite artificiellement par M. Strecker, en chauffant à 220° de l'iséthionate d'ammoniaque. Ce sel perd deux équivalents d'eau et donne de la taurine :

$$AzH^4O,C^4H^5S^2O^7 = H^2O^2 + C^4H^7AzO^6S^2.$$

Ce corps est donc un amide comme le glycocolle.

La taurine se rencontre dans les muscles de certains mollusques (*Valenciennes* et *Frémy*).

356. **Cholestérine**, $C^{52}H^{44}O^2,H^2O^2$. — Cette substance est très répandue dans l'organisme animal. Elle forme la presque totalité des calculs biliaires; on l'a rencontrée dans le sang, dans le jaune d'œuf, dans la rate, dans le pus, dans le méconium, dans diverses tumeurs, dans les nerfs et dans le cerveau. On l'extrait facilement des calculs biliaires. Il suffit de les réduire en poudre fine, de les mettre en suspension avec du noir animal dans de l'alcool, et de porter ce mélange à l'ébullition. On filtre au bout de quelque temps : la cholestérine se dépose par le refroidissement.

M. Berthelot a montré que la cholestérine était rangée à tort parmi les corps gras neutres; elle n'est pas saponifiable. Il la considère comme un alcool monoatomique.

$$\left.\begin{matrix} C^{52}H^{43} \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

Il en a préparé les éthers, par l'action des acides :

$$\text{Éther acétique, } \left.\begin{matrix} C^{52}H^{43} \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Cet alcool est déshydraté par l'acide phosphorique anhydre : il donne alors l'hydrocarbure,

$$C^{52}H^{42}, \text{ cholestérylène.}$$

La cholestérine est incolore, privée d'odeur et de saveur, cristallisable en tables rhomboïdales (*fig.* 103), brillantes, fusibles à 145°, volatiles à 360°. L'eau ne la dissout pas, elle est peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant, dans l'éther, dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. Elle dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière.

Fig. 103.

Évaporée avec quelques gouttes d'acide nitrique concentré, elle jaunit, et si l'on touche cette matière jaune avec de l'ammoniaque, elle prend une teinte orangé rouge.

Si on dissout dans un tube de la cholestérine par quelques gouttes de chloroforme, et qu'on y fasse tomber 1 à 2 gr. d'acide sulfurique; si, à la liqueur chloroformique et sulfurique, on ajoute 2 à 3 gouttes de perchlorure de fer, il se forme un dépôt rouge brique, et une liqueur qui devient rouge, violette puis bleue.

Rôle de la cholestérine. — D'après M. Flint la cholestérine est une matière excrémentitielle qui résulte de la désassimilation de la matière nerveuse, car elle ne se trouve pas dans le sang qui se rend au cerveau, et elle se rencontre dans le sang des veines qui en sortent. En outre, tandis que les muscles n'en renferment pas, les nerfs en contiennent toujours. Elle est absorbée par le sang et éliminée par le foie, car on en trouve abondamment dans le sang de l'artère hépatique et de la veine porte, et on n'en rencontre pas ou peu dans le sang des veines sushépatiques. Pendant la digestion elle serait changée en une substance nommée *stercorine*, et évacuée à cet état dans les fèces; aussi, quand la cholestérine n'est pas déversée dans l'intestin, on observe un arrêt dans la production de la stercorine. Suivant M. Flint, la rétention de la cholestérine dans le sang constituerait une affection grave (*cholestérémie*), comparable à la rétention de l'urée. La cholestérine constituerait alors un véritable poison du sang; ses effets se porteraient sur le cerveau. Il fau-

ᵍuer cette affection de la jaunisse ; en effet, la cho-
rt être accompagnée ou non accompagnée d'ictère.
'mple, la proportion de cholestérine peut n'être
foie l'élimine du sang. Dans les ictères graves,
ı ou moins complète de la bile. Dans la cho-
onctionne plus comme agent d'élimination
., et alors ce principe s'accumule dans le sang :
a trouvé jusqu'à 1,85 pour 1,000. Ce corps agit sur
.eau, et peut amener la mort.

356 *bis*. **Matières colorantes de la bile.** — La bile fournit diverses matières colorantes : l'une rouge brun, appelée *bilirubine, cholépyrrhine,* ou *bilifulvine,* produit probablement les autres par oxydation.

Bilirubine, $C^{32}H^{18}Az^{2}O^{6}$. — Pour la préparer on acidule la bile par l'acide chlorhydrique et on l'agite avec du chloroforme qui dissout la bilirubine en se colorant en jaune. On distille le chloroforme et on précipite dans le résidu la bilirubine par l'alcool. On la lave à l'alcool et à l'éther qui dissolvent d'autres matières colorantes, et on la dissout dans le chloroforme d'où elle se dépose par l'évaporation en cristaux rouges orangés.

Cette matière se dissout dans les alcalis. Elle forme avec la chaux des espèces de laques que l'on rencontre parfois dans l'organisme (*pigment biliaire*).

On a trouvé cette substance dans les cellules du foie, dans les kystes de cet organe, dans les hémorragies du cerveau, dans des placentas de chiens.

Biliverdine. — La biliverdine, $C^{32}H^{20}Az^{2}O^{10}$, paraît être un produit d'altération de la bilirubine. Elle se forme d'abord dans la putréfaction de la bile, puis s'altère elle-même, et se transforme en biliprasine, $C^{32}\ H^{22}\ Az^{2}\ O^{12}$.

Pour la préparer on abandonne dans un vase ouvert une solution alcaline de bilirubine, puis on précipite cette solution par l'acide chlorhydrique. On a un précipité qu'on lave à l'eau, puis qu'on traite par l'alcool qui dissout la biliverdine seule.

M. Stœdeler a retiré de la bile deux autres pigments, la bilifuscine et la bilibumine.

Essai de la bile. — Ces matières colorantes peuvent servir à reconnaître la présence de la bile. On met de l'acide nitrique nitreux dans un verre, et on fait couler le long des parois le liquide à essayer : la surface de séparation des deux liquides se colore en *vert, bleu, violet, jaune,* puis toute la li-

queur jaunit. On doit constater la teinte verte, puis la violette, car une liqueur jaune pourrait devoir cette teinte jaune à d'autres causes; ainsi l'indicane donne à l'urine cette propriété. La réaction suivante est un très bon caractère de la bile :

On ajoute au liquide quelques gouttes d'une solution formée de 1 p. de sucre et de 4 p. d'eau, puis peu à peu la moitié ou les deux tiers de son volume d'acide sulfurique concentré. La réaction n'a lieu que si la liqueur s'échauffe vers 60°, et il faut éviter que la température dépasse 65° à 70°.

Les matières albuminoïdes entravent la réaction; s'il y a de l'albumine en présence, il faudra l'avoir coagulée par l'ébullition, ou mieux par l'alcool; on évaporera la solution alcoolique à sec, et le résidu repris par l'eau sera employé pour la réaction.

Il faut éliminer aussi les matières oxydantes comme les azotates.

S'il y a beaucoup de chlorures, la teinte est rougeâtre.

On reconnaît la présence du sucre dans la bile en faisant agir la liqueur de Fehling sur la bile décolorée au noir (391).

Rôle de la bile. — La bile n'est pas simplement extraite du sang par le foie, mais elle s'y élabore : en effet on ne trouve les acides de la bile dans aucune autre partie du corps, et le sang, en passant dans le foie, y perd sa fibrine, et s'y appauvrit en albumine. On a prouvé directement, du reste, que la bile se forme dans le foie; en enlevant cet organe à des grenouilles on ne trouvait plus dans leur sang les acides de la bile. En outre, dans les maladies où la sécrétion biliaire est entravée, il ne se produit jamais d'ictère.

La bile neutralise le suc gastrique. Cette saturation ne peut pas être complète, car l'acide du suc gastrique doit mettre en liberté les acides de la bile, et il ne serait pas impossible que ces acides n'eussent une certaine utilité dans l'intestin.

La bile est sans action sur la digestion des substances amylacées; elle concourt à la digestion des corps gras. MM. Schmidt et Bidder ont constaté que des chiens assimilent par kilogramme et par heure dans les conditions ordinaires 0gr,465 de graisse, tandis qu'il n'en absorberaient que 0gr,093 lorsqu'on leur enlèverait la bile par une fistule. Le chyle du chien nourri avec de la graisse contient au moins 3 pour 100 de matières grasses; si l'on supprime l'action de la bile par une fistule, cette quantité descend au-dessous de 1 pour 100.

Chacun sait qu'on se sert de la bile pour enlever les taches de

graisse. Lorsqu'on agite de la bile avec de l'huile, il se fait une émulsion rapide et persistante. Les huiles s'élèvent dans un tube capillaire, mouillé avec de la bile, à une hauteur plus grande que si ce tube a été humecté d'eau. Néanmoins la bile n'est pas absolument indispensable, car des animaux portant une fistule biliaire peuvent vivre si l'on augmente considérablement leur nourriture.

La bile est sans action sur les matières albuminoïdes à l'état naturel. Elle précipite les solutions acides des matières albuminoïdes (*syntonine, parapeptone*), mais un excès de bile redissout ces précipités; il n'est donc pas impossible qu'elle joue un rôle dans la digestion des matières albuminoïdes acidifiées dans l'estomac et non absorbées.

On trouve de la bile dans tout l'intestin grêle, elle s'attache aux replis de l'intestin sous forme d'une matière gluante qui retient les aliments non absorbés, et facilite leur réaction sur les liquides intestinaux.

La bile ne se rencontre plus dans le gros intestin, mais on y trouve de l'acide cholalique, de la taurine, de la dislysine; le glycocolle n'y a pas été décelé. Les excréments contiennent encore de la taurine, de la dislysine et de l'acide cholalique; mais M. Seyler, en recueillant ce dernier acide dans les excréments, a démontré qu'une grande partie avait disparu dans l'intestin.

La bile paraît aussi empêcher la putréfaction des matières dans l'intestin.

La bile serait donc une sécrétion, d'après ce que nous venons de dire, et aussi une excrétion puisqu'elle aurait aussi pour résultat d'éliminer la cholestérine.

Nous sommes encore peu renseignés sur la formation des principes immédiats de la bile. On doit à M. Lehmann une hypothèse ingénieuse et vraisemblable sur la génération des acides de la bile. Selon lui, les matières grasses, l'oléine surtout, joueraient un rôle important dans leur production. En effet, l'acide cholalique se dédouble, comme l'acide oléique au contact des alcalis, en acétate et en palmitate. De plus, le sang perd de la graisse en passant dans le foie; la bile augmente lorsque l'alimentation est riche en matières grasses et azotées, enfin la graisse augmente lorsque la bile diminue et elle diminue lorsque la bile augmente.

Les bases auxquelles sont unis ces acides proviennent du sang, car il est démontré que le sang au sortir du foie renferme moins de sels qu'à son entrée.

L'azote fixé dans ces acides, dans la taurine, dans le glycocolle, provient des matières albuminoïdes, puisque le sang en traversant le foie y laisse une quantité notable de ces substances.

Le soufre de ces produits a la même origine.

Enfin la bilirubine paraît avoir la plus grande analogie avec l'hématoïdine qui résulte de l'altération de la matière colorante du sang; de sorte qu'il paraît rationnel d'admettre que la matière colorante de la bile se forme aux dépens de la matière colorante du sang, et que l'hémoglobine est détruite dans le foie : ce qui expliquerait pourquoi on ne rencontre pas de sang dans la bile.

La sécrétion biliaire augmente deux ou trois heures après le repas, et va croissant jusqu'à la treizième ou quatorzième heure. La nourriture végétale produit moins de bile et de la bile moins concentrée que l'alimentation animale.

Les corps gras mêlés à des substances azotées augmentent à la fois cette sécrétion et sa richesse en principes solides. L'ingestion de l'eau en grande quantité paraît produire le même effet. Le carbonate de soude diminue cette sécrétion.

L'ingestion du calomel augmente la sécrétion de la bile.

Les matériaux de la bile diminuent dans le diabète, dans les affections tuberculeuses, dans l'hydropisie et dans le typhus.

Ils augmentent chez les cholériques et dans les maladies qui paralysent la circulation du sang, dans les maladies du cœur et de l'abdomen. La sécrétion biliaire diminue dans les fièvres.

La bile de bœuf (*fiel*) est employée pour le dégraissage. On évite sa putréfaction en la faisant bouillir et en l'évaporant à consistance d'extrait.

357. **Calculs biliaires.** — On les distingue en calculs biliaires ou cystiques, calculs hépathiques, et calculs hépato-cystiques, suivant qu'ils se forment dans la vésicule biliaire, dans le foie ou dans le canal cholédoque.

Ils sont composés de cholestérine, mêlée aux matières colorantes de la bile et à du mucus; la cholestérine y entre souvent pour 80 pour 100. On détermine l'eau en séchant à 110° un poids connu de la matière réduite en poudre.

S'il restait de la bile on en obtiendrait la quantité par un traitement à l'eau bouillante suivi de la dessiccation.

La matière, épuisée par un mélange à volume égal d'alcool fort et d'éther, donnera une liqueur contenant la cholestérine dont on aura le poids par évaporation.

On obtiendra les matières colorantes en traitant le résidu par l'acide chlorhydrique étendu qui dissoudra la chaux, la magnésie, les phosphates et qui précipitera les *pigments* qu'on pourra séparer (356 *bis*).

Nous parlerons de la glycogénie lorsque nous traiterons de la nutrition.

SUC PANCRÉATIQUE.

358. On donne le nom de *pancréas* à une glande en grappe constituée par des lobules dont les plus petits sont formés de vésicules arrondies. Cette glande sécrète un liquide appelé le *suc pancréatique*, qui vient se réunir dans un canal unique, nommé le *canal de Wirsung*. Elle offre la plus grande ressemblance avec les glandes salivaires, et le suc pancréatique a de l'analogie avec la salive : aussi la désigne-t-on quelquefois sous le nom de *glande salivaire abdominale*.

Le suc pancréatique est un liquide presque limpide et incolore, un peu visqueux ; il est de saveur salée. Sa densité est très variable, parce qu'il peut contenir des proportions très inégales de matières solides ; on en a trouvé jusqu'à 11 pour 100. Ces corps sont en grande partie de nature organique.

Sa réaction est alcaline et due à la soude. Le principe le plus important de ce suc est une matière albuminoïde, qu'on a nommée la *pancréatine*. On y rencontre aussi une substance grasse, de la leucine, de la tyrosine, de la xanthine, et divers sels, parmi lesquels sont des sulfates et des chlorures.

Ce suc doit à la pancréatine la propriété de se coaguler par la chaleur, par l'alcool et par les acides. Ces réactions ont fait supposer autrefois que le principe albuminoïde de ce suc est de l'albumine; mais il n'en est rien, car le coagulum formé par l'alcool est susceptible de se redissoudre dans l'eau, et reprend l'aspect visqueux et les caractères du suc pancréatique.

On prépare la pancréatine en versant de l'alcool à 85° dans du suc pancréatique. Il se forme des flocons blancs, solubles dans l'eau qui possèdent notamment à un haut degré la faculté de changer l'amidon en sucre.

Le sucre pancréatique est abondamment sécrété pendant la digestion, il s'en écoule à peine le reste du temps. Le maximum de production a lieu trois à quatre heures après le repas.

359. **Rôle de ce suc.** — Ce suc paraît agir sur les trois

classes d'aliments organiques. Il émulsionne rapidement les corps gras neutres, et il est susceptible même de les saponifier. L'action est rapide vers 35°, elle a lieu plus faiblement à une température basse. Elle est arrêtée par les acides : aussi l'acidité du suc gastrique doit-elle ralentir son effet. On a reconnu d'ailleurs, que les corps gras neutres prédominent sur les acides gras dans le chyle, et par conséquent nous admettrons que le suc pancréatique rend les graisses assimilables en les émulsionnant. La bile et le suc intestinal partagent avec lui cette propriété, car on a constaté que le chyle renferme des corps gras émulsionnés après la ligature du canal de Wirsung; mais leur action est faible, car M. Bernard a montré que si l'on s'oppose à l'arrivée du suc pancréatique dans l'intestin par une fistule sur le conduit excréteur, les matières grasses se retrouvent en grande partie inaltérées dans les excréments.

M. Corvisart, Kühne, etc., ont constaté que ce suc dissout la fibrine, l'albumine coagulée et les transforme en produits assimilables, analogues aux peptones. Il agit à lui seul quel que soit l'état du liquide, tandis que la pepsine a besoin du concours d'un acide. D'après Schiff, les fonctions de la rate se lieraient à celle du pancréas, car le suc pancréatique n'aurait pas d'action sur les substances albuminoïdes lorsqu'on aurait enlevé la rate.

Enfin, et cela parait être son principal rôle, le suc pancréatique est l'agent principal de la transformation des aliments féculents (*MM. Bouchardat et Sandras*).

La transformation de l'amidon en glucose, est lente, car on retrouve des féculents dans les intestins vingt-quatre heures après un repas féculent. Il est vraisemblable qu'il n'y a qu'une petite quantité de l'amidon qui soit absorbée à l'état de glucose, la majeure partie est absorbée dans l'état de santé sous forme de dextrine. La transformation se continue, une fois l'absorption accomplie, sous l'influence du ferment qui est absorbé en même temps que la dextrine.

Le suc pancréatique s'altère rapidement au contact de l'air.

M. Cl. Bernard a constaté qu'une infusion de pancréas ou une solution de suc pancréatique prend, quelque temps après avoir été abandonnée à l'air, une coloration rouge intense lorsqu'on lui ajoute de l'eau de chlore.

SUC INTESTINAL.

360. Ce liquide est un produit complexe lors même qu'on lie les canaux qui amènent la bile et le suc pancréatique, parce qu'il y a plusieurs sortes d'appareils glanduleux qui déversent du liquide sur le long parcours de l'intestin, et notamment les glandes de Brünner qui entourent le pylore et surtout les glandes en tube de Lieberkühn qui sont répandues dans tout l'intestin. Colin a montré en outre qu'il renferme du mucus; ce physiologiste est arrivé, en liant deux points de l'intestin grêle à 2 mètres de distance, à se procurer une centaine de grammes du suc des glandes de Lieberkühn, et après en avoir séparé le mucus par le dépôt, suivi de la filtration, il en a constaté les propriétés.

C'est un liquide limpide, à peine coloré en jaune, assez mobile, dont la densité est de 1,010 et dont la réaction est très alcaline. Saturé par un acide, il se coagule par la chaleur. Il est coagulé par l'alcool, il précipite par l'acétate de plomb.

Ce suc continue la transformation des féculents en dextrine et en sucre et l'émulsion des corps gras. Quoique doué de réaction alcaline, il agit sur les matières albuminoïdes. Ainsi, d'après MM. Bidder et Schmidt, de la viande et de l'albumine cuites, enfermées par des ligatures dans l'intestin, se ramollissent, se dissolvent et se digèrent; en conséquence, le suc intestinal complète la digestion des produits azotés. On n'en connaît pas le principe actif.

Tous les aliments sont alors absorbables. Ils sont enlevés par des vaisseaux spéciaux, les chylifères et les veines intestinales. On aperçoit facilement les chylifères lorsqu'ayant tué un chien, trois ou quatre heures après le repas, on examine la surface intestinale. Ce sont des petits canaux, extrêmement nombreux, ramifiés à l'infini; ils sont à ce moment gonflés par un liquide émulsif qui les fait paraître blancs. MM. Bouchardat et Sandras ont parfaitement constaté que cette émulsion renferme beaucoup de corps gras neutres non saponifiés. Les chylifères se terminent au canal thoracique qui porte ce liquide (*le chyle*) dans la veine sous-clavière gauche.

Les chylifères absorbent aussi une petite quantité des produits de la transformation des aliments féculents et azotés, mais ce rôle est dévolu surtout aux veines intestinales.

Les veines intestinales (système de la veine porte) n'absorbent que de très faibles proportions des aliments gras, mais la majeure partie des produits solubles dans lesquels la digestion a transformé les principes féculents et albuminoïdes et les sels solubles. Si l'on nourrit un animal avec des féculents et qu'on recueille pendant la digestion du sang de la veine porte et du chyle, le premier est beaucoup plus riche en glucose que le second. Pareillement, M. Béclard a constaté que si l'on analyse le sang de la veine porte pendant la digestion, il est riche en albumine et pauvre en globules graisseux. Les veines sont aussi la voie par laquelle l'eau pénètre dans le sang; il en est de même pour les matières odorantes et colorantes, pour les sels solubles, pour les poisons.

Les gaz de l'estomac sont formés d'acide carbonique, d'azote, d'hydrogène et d'oxygène. Dans les intestins on trouve surtout de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Dans le gros intestin ces gaz sont mêlés à du protocarbure d'hydrogène et à de l'hydrogène sulfuré; le protocarbure atteint jusqu'à 50 pour 100 de ce volume lorsque l'alimentation est végétale.

Les excréments renferment 10 à 15 pour 100 de matières solides contenant 6 à 7 pour 100 de matières minérales. On y trouve la *stercorine* ou *séroline*, matière grasse non saponifiée, produit de la transformation de la chlolestérine (356), et une substance blanche cristalline, appelée l'*excrétine*, qui contient du soufre et dont le rôle probable est de produire l'élimination du soufre de l'économie.

On y rencontre des phosphates calcaire et magnésien, du chlorure de sodium, un peu de silice, des corps gras, les produits du dédoublement des acides de la bile, de l'épithélium, le tissu des végétaux qui ont servi de nourriture, etc.

L'usage des préparations ferrugineuses les colore en vert noirâtre (*sulfure de fer*). L'emploi du calomel leur donne une teinte vert clair. S'ils renferment du sang, leur nuance est couleur de goudron ou noire.

Les excréments des chlolériques contiennent de l'albumine coagulée, des corpuscules cystoïdes, et beaucoup de chlorures. Dans la dyssenterie, dans la maladie de Bright on y trouve de l'albumine soluble. Dans le catarrhe du gros intestin on y rencontre du mucus. On a signalé dans les excréments muqueux la présence de l'alloxane, produit d'oxydation de l'urée.

361. **Concrétions intestinales.** — Elles renferment une proportion considérable de corps gras, une matière analogue à

la fibrine, du phosphate de chaux et du chlorure de sodium.

On donne le nom de *bézoards* à des concrétions intestinales que l'on rencontre dans les gazelles et dans les chèvres. Ils sont formés, soit d'un acide organique, l'acide *ellagique*, soit de phosphates calcaire et ammoniaco-magnésien.

RÉSUMÉ DE LA DIGESTION.

362. En résumé, les aliments sont divisés dans la bouche par l'action de la langue, des dents, et de la salive, qui commence la transformation des matières féculentes. Le bol alimentaire formé traverse l'*œsophage* et arrive dans l'*estomac*, où s'opère la digestion d'une grande partie des principes azotés par l'action du suc gastrique; la majeure partie de ces principes, devenus assimilables, est absorbée par les parois de la poche stomacale, et les autres aliments sont chassés dans le *duodenum*. Là s'opèrent l'émulsion des graisses et la transformation de l'amidon en sucre sous l'influence de la bile, du suc pancréatique, etc. Ce dernier produit aussi la digestion des principes azotés.

Les aliments modifiés par ces actions diverses constituent le *chyme*. Ils arrivent alors dans l'intestin *grêle*, tube qui a une longueur très grande chez les herbivores, une longueur plus faible chez les omnivores (sept fois la longueur du corps chez l'homme), une longueur moindre encore chez les carnivores. Ils cheminent dans l'intestin par suite d'un mouvement *vermiculaire*, et y reçoivent le suc *intestinal* qui termine la transformation de l'amidon en sucre, la dissolution des matières albuminoïdes et l'émulsion des graisses. Les vaisseaux chylifères absorbent presque exclusivement ces dernières, tandis que ce sont les veines intestinales qui absorbent les produits solubles résultant de la transformation des corps féculents et albuminoïdes.

L'absorption des produits liquides de la digestion et, en général, l'absorption des liquides s'opère au moyen d'un mécanisme très complexe. La diffusion (37) y joue le rôle principal; en effet, les membranes animales sont constituées par des matières colloïdes à travers lesquelles la diffusion se fait avec une extrême rapidité, et nous avons vu que, tandis que les matières albuminoïdes sont peu dialysables à l'état naturel, elles le deviennent après avoir été transformées en peptones (352).

ABSORPTION.

CHYLE. LYMPHE.

363. On donne le nom de *vaisseaux lymphatiques* à un système extrêmement considérable de petits canaux très ramifiés qui ont pour rôle d'absorber certains principes formés dans les diverses parties de l'organisme, et de les transformer en un liquide nommé la *lymphe*. Ces vaisseaux prennent naissance à la périphérie des organes et se terminent dans la veine sous-clavière gauche. On a étudié surtout la lymphe qui s'écoule spontanément des blessures.

Parmi ces vaisseaux lymphatiques nous distinguerons les *chylifères*, qui partagent avec les veines intestinales la mission d'absorber les produits de la digestion.

Il se déverse dans le sang une quantité très considérable de lymphe et de chyle ; ce qui prouve que les liquides du corps (*lymphe, chyle, sang*) se transforment sans cesse les uns dans les autres. Ces divers liquides ont beaucoup d'analogie : ils sont animés d'un mouvement circulatoire ; ils sont formés d'un liquide (*sérum*) dans lequel flottent des *globules* susceptibles de se réunir en *caillot* ; enfin, leur composition est analogue. Il n'y a guère de différence que dans la proportion de leurs éléments.

Le chyle est un liquide lactescent contenu dans des vaisseaux lymphatiques spéciaux. Il est recueilli par les villosités des intestins ; il se rend dans les ganglions mésentériques, où il subit une première modification sous l'influence du sang qu'il y rencontre, et de là il passe dans le canal thoracique, où l'on peut le recueillir en ouvrant ce canal et le liant près de son embouchure dans la veine sous-clavière ; mais à ce point il a déjà subi une élaboration, et il est mélangé à de la lymphe venant des divers points de l'organisme.

Le chyle d'un animal à jeun est jaunâtre ; pendant la digestion, surtout dans une alimentation grasse, il est lactescent. Ce sont les corps gras qui lui donnent cet aspect, car si on l'agite avec de l'éther l'état laiteux disparaît. Il a une odeur et une saveur faibles, sa réaction est légèrement alcaline.

Le chyle contient en suspension, outre les corps gras, des globules blancs (*leucocytes*), d'autres corps granuleux, et des globules du sang.

Il renferme de la fibrine, de l'albumine, de l'urée. On n'est pas bien certain qu'il contienne de la caséine; cependant l'albumine du chyle est plus alcaline que l'albumine ordinaire ; le sérum du chyle se recouvre d'une pellicule pendant l'évaporation, il ne se coagule qu'en petits flocons et l'acide acétique le précipite partiellement. Soustrait à l'action vitale, il se coagule en dix à quinze minutes en donnant un caillot gélatineux baignant dans un liquide albumineux; cette coagulation est due à la fibrine.

La lymphe est un liquide incolore ou peu coloré, salé. Sa réaction est alcaline, et paraît due, comme l'alcalinité du chyle, à une matière analogue à la caséine. Elle renferme des globules blancs, de la fibrine, de l'albumine, de l'urée, des corps gras, des sels et notamment des lactates.

Elle se coagule après quelques minutes d'exposition à l'air et donne un caillot, petit, mou, coloré en rose par des globules du sang.

M. Robin a trouvé la composition suivante au chyle et à la lymphe d'un homme sur 1000 p. :

	Lymphe.	Chyle.
Eau	960 à 965	900 à 990
Chlorure de sodium	4 à 6	5 à 7
Carbonate de soude	1 à 2	indéterminé.
Carbonate de chaux / Phosphates alcalin et calcaire	0,05 à 2	0,80 à 3
Sulfates alcalins	0,23 à 0,50	indéterminé.
Principes organiques cristallisés (urée, glucose)	3 à 8	5 à 9
Corps gras	2 à 9	10 à 36
Albumine	33 à 60	30 à 40
Fibrine et leucocytes	1 à 5	3 à 4
Peptones	3 à 4,5	6 à 8
Hematosine	0,6	0,6

Le chyle est plus riche que la lymphe en matières grasses et en matériaux solides.

RESPIRATION.

SANG.

364. Le sang est non seulement le liquide nourricier de l'organisme, il en est encore le fluide épurateur. Si d'une part il puise

dans les profondeurs du corps les liquides élaborés par la digestion, et s'il emprunte à l'atmosphère son principe vital, l'oxygène, pour le faire réagir sur ces liquides, d'autre part il recueille dans les divers points les produits inutiles, et il les transporte aux organes chargés de leur élimination. Enfin le sang a pour office de répartir la chaleur dans le corps.

Ce liquide circule sans cesse dans les artères et dans les veines. Le sang artériel est rouge vermeil, le sang veineux est rouge brun. Son odeur varie un peu avec les espèces, elle est, paraît-il, plus accentuée chez le mâle que chez la femelle; l'acide sulfurique l'exalte d'après Barruel. Sa saveur est légèrement salée. Sa densité oscille entre 1,045 et 1,075, elle est assez voisine de 1,055. Il est doué d'une réaction alcaline qui est due à de la soude.

Lorsqu'on place sous le microscope un membre très mince, comme la patte d'une grenouille, on voit que le sang est animé d'un mouvement circulatoire rapide, qu'il est formé par un liquide incolore (*plasma*) dans lequel nagent des globules, en nombre immense, entraînés avec lui dans le torrent de la circulation. Les globules sont microscopiques, la plupart sont rouges, ou *hématies*; il y en a d'incolores.

On a fait un grand nombre d'analyses du sang. Les résultats varient, suivant la condition physiologique du sujet, mais les tableaux suivants donneront des résultats moyens.

	SANG VEINEUX.	
	de l'homme.	*de la femme.*
Eau	780,00	791,00
Globules	140,00	127,00
Albumine	69,00	70,00
Fibrine	2,20	2,20
Matières extractives et sels	6,80	7,40
Séroline	0,02	0,02
Matière grasse phosphorée	0,49	0,46
Cholestérine	0,09	0,07
Savon	1,00	1,05
Perte	0,40	0,80
	1000,00	1000,00

Sels contenus dans 1000 *gr. de sang :*

Chlorure de sodium	3,10	3,90
Autres sels solubles	2,50	2,90

Fer	0,565	0,541
Phosphates	0,330	0,354

(*MM. Becquerel et Rodier.*)

Le sang au sortir du corps perd sa liquidité en quelques minutes, devient visqueux, et se change en une masse gélatineuse, qui se contracte peu à peu et laisse suinter des gouttes liquides qui se réunissent autour du coagulum, appelé le *caillot* ou le *cruor*. Ce caillot acquiert peu à peu de la consistance, et après dix à trente heures il cesse de se resserrer, et forme un pain assez compacte au milieu d'un liquide peu coloré, nommé le *sérum*.

Le sang veineux de l'homme en santé contient :

Sérum	870
Caillot	130
	1000

Chacune de ces deux parties constitutives du sang présente la composition suivante :

Caillot.	Fibrine	3	130
	Globules	127	
Sérum.	Eau		790
	Albumine		70
	Oxygène		10
	Azote		
	Acide carbonique		
	Matières extractives		
	Graisse phosphorée		
	Cholestérine		
	Séroline		
	Acide margarique		
	Chlorure de sodium		
	Chlorure de potassium		
	Chlorhydrate d'ammoniaque		
	Carbonate de soude		
	Carbonate de chaux		
	Carbonate de magnésie		
	Phosphate de chaux		
	Phosphate de soude		
	Phosphate de magnésie		
	Sulfate de potasse		
	Lactate de soude		
	Sels à acides gras fixes		
	Sels à acides gras volatils		
	Matière colorante jaune		
			1000

(*M. Dumas.*)

Bien d'autres matières existent encore dans le sang. Disons, d'une manière générale, qu'il renferme la plupart des principes immédiats qui entrent dans les tissus et dans les liquides de l'organisme.

365. Coagulation du sang. Sérum.—Le sang, avons-nous dit, se coagule lorsqu'il est enlevé de la circulation. Cette coagulation est due à la fibrine, car, si l'on bat le sang avec des baguettes, on voit la fibrine s'y attacher et le sang a perdu la faculté de se coaguler. Le sérum du caillot n'est donc pas identique avec le plasma : celui-ci renferme de la fibrine, et le premier en est dépouillé. La fibrine emprisonne les globules du sang et cet ensemble forme le caillot.

La coagulation n'est pas due à ce que le sang sorti de l'animal est en repos, ou se trouve refroidi, car en maintenant le sang en mouvement, en le conservant à la température du corps, on n'en arrête pas la solidification. Elle n'est pas due à la présence de l'air, car on la voit se réaliser dans le vide et dans les autres gaz. Les acides coagulent le sang. La rapidité de la coagulation varie entre quelques minutes et quelques heures. Elle est plus lente dans le sang des individus vigoureux que des sujets affaiblis. Elle est activée par une élévation de 30° à 40°.

Elle est retardée pendant plusieurs heures par l'abaissement de la température à 0°. L'addition de l'albumine, de la caséine, du sucre et des solutions de sels alcalins produit le même effet, et même la coagulation est arrêtée par les solutions concentrées de certains de ces sels, et notamment de sulfate de soude.

Lorsque l'on recueille le sang, au sortir de la veine de l'animal, dans une solution saturée de sulfate de soude, et qu'on jette sur un filtre, le liquide qui coule est incolore, tandis que si l'on filtre du sang défibriné, le liquide coule colore. Dans le premier cas les globules sont restés sur le filtre, tandis que dans le second ils ont passé dans le liquide (*M. Denis*). Le liquide incolore est donc le sang débarrassé des globules, c'est-à-dire le *plasma* du sang dissous dans le sulfate de soude.

Si l'on additionne ce liquide de chlorure de sodium en poudre, il fournit des flocons d'une substance albuminoïde, qui, suivant M. Denis, est différente de l'albumine et de la fibrine. Il lui donne le nom de *plasmine;* elle serait soluble dans l'eau, elle se dédoublerait en fibrine soluble et en fibrine insoluble avec la plus grande facilité, et telle serait, d'après ce savant, la cause de la coagulation.

De leur côté MM. Wirchow et Schmidt admettent que la fibrine provient de la combinaison de deux principes albuminoïdes du sang, la substance *fibrino-plastique* ou *paraglobuline* et le *fibrinogène* ou *métaglobuline,* au moment où le sang est enlevé du corps.

On obtient ces deux matières en faisant passer un courant d'acide carbonique dans le plasma du sang étendu de 10 fois son volume d'eau refroidie à 0°. La substance fibrino-plastique se précipite immédiatement en flocons blancs, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau chargée d'acide carbonique parce que l'eau aérée la dissout. Puis on continue le courant d'acide carbonique dans la liqueur pendant un temps très long. Il se forme d'abord une mousse abondante, puis le fibrinogène se sépare sous forme d'une masse gluante.

Si on dissout isolément ces deux matières dans de l'eau légèrement alcaline et qu'on les mélange, il se sépare une matière gélatineuse qui se prend bientôt en filaments analogues à la fibrine par leur aspect.

Suivant M. Schmidt, ces deux substances exigent pour réagir la présence d'un ferment qui ne se développe pas dans le sang en circulation, et qui se produit aussitôt qu'il est enlevé à l'organisme : ce ferment n'a pas été isolé ; d'où vient-il?

D'après d'autres, la fibrine serait toute formée et solide dans le sang, et la coagulation résulterait simplement de l'agrégation de ces parcelles solides. On peut admettre comme prouvé que la fibrine est dissoute dans le sang.

Pour MM. Béchanp et Estor, la fibrine est formée par les microzymas (366) du sang associés par une substance qu'ils sécrètent à l'aide des éléments albuminoïdes de ce liquide.

Suivant MM. Urbain et Mathieu l'acide carbonique coagule la fibrine; et c'est le seul gaz qui provoque la coagulation immédiate du sang; si on enlève l'acide carbonique au sang on le rend coagulable; on retrouve dans la fibrine l'acide carbonique qui a déterminé sa coagulation : d'où ces auteurs concluent que la coagulation spontanée de la fibrine est une véritable précipitation chimique, déterminée par l'acide carbonique contenu normalement dans le sang.

S'il n'y a pas coagulation dans le corps pendant la vie, ce serait que la fibrine est en dissolution dans le plasma, tandis que l'acide carbonique est en combinaison avec les globules, et que l'affinité de l'hémoglobine pour ce gaz, en même temps que son exhalation continuelle s'opposent à son action.

Le sérum veineux paraît un peu plus aqueux que celui des artères. Le sérum de la femme contient un peu plus d'eau que celui de l'homme. La proportion d'eau croît dans la plupart des maladies ; l'inverse ne s'observe guère que dans certaines fièvres et dans le choléra.

L'abondance de l'albumine dans le sérum et en général dans le sang prouve que c'est cette substance qui est l'agent constitutif principal des liquides albuminoïdes et des tissus azotés de l'organisme. Sa proportion oscille entre 63 et 70 pour 1000, elle augmente au moment de la digestion. Le sang veineux en contient plus que le sang artériel. Sa quantité diminue généralement dans l'état de maladie; elle croît cependant, comme la fibrine d'ailleurs, dans les fièvres inflammatoires et chez les cholériques.

Les corps gras du sérum sont le plus souvent cristallisables, et c'est un mélange de ces substances qu'on désignait autrefois sous le nom de *séroline* (360). Il y a peu d'oléine et d'acide oléique. On y trouve de la stéarine, de la margarine, les deux acides correspondants, et de la cholestérine. Le sang veineux contient plus de celle-ci que le sang artériel; le sang de la veine porte en renferme plus que celui de tout autre vaisseau.

Les corps gras y augmentent pendant la digestion. Ils diminuent, en général, pendant les maladies, à l'exception de la cholestérine, dont la proportion s'accroît souvent. Le sang de la femme en renferme un peu plus que celui de l'homme.

Le glucose existe toujours dans le sérum. Sa proportion est très faible, elle s'élève pendant la digestion lorsque la nourriture est très féculente. Le sang des veines hépatiques en renferme une proportion notable, tandis que le sang de la veine porte en contient à peine. Le sang des diabétiques n'en fournit guère que 0,05 pour 100 ; le sang normal en renferme au plus 0,0020.

Le sang le plus riche en sels est celui de la veine porte. Le sang artériel en contient plus que le sang veineux.

Une diminution notable dans la quantité de chlorure de sodium ingérée amène un trouble grave dans la santé.

Bien d'autres matières ont été signalées dans le sérum. Les unes s'y rencontrent constamment : ce sont l'urée, l'acide urique, l'acide hippurique, la créatine, la créatinine, la caséine, l'acide acétique, la dextrine et le glucose, les peptones, les chlorures de sodium et de potassium, le carbonate, le phosphate de soude, le sulfate de soude et celui de potasse. On n'y a pas signalé le glycocolle, la leucine, la taurine ni la tyrosine.

MM. Prevost et Dumas ont constaté la présence de l'urée dans le sang, après la suppression de la sécrétion urinaire. L'existence de ce corps dans le sang normal a été reconnue par M. Béchamp et divers expérimentateurs. D'après M. Picard le sang normal de l'homme contiendrait 0,017 d'urée; on en trouverait deux fois plus dans l'artère rénale que dans la veine rénale.

La caséine existe principalement dans le sang des femmes en ceintes, des nourrices et des nourrissons (*MM. Natalis Guillot* et *Leblanc*).

Le sang renferme de la gélatine, de l'hypoxanthine, des acides lactique et formique dans la leukémie; les acides de la bile dans les maladies du foie; du carbonate d'ammoniaque chez les cholériques, etc.

Caillot. — Le caillot est rouge, doué d'une certaine élasticité. Le caillot du sang artériel est plus rouge, plus élastique, plus ferme que celui du sang veineux. Le caillot est formé principalement de fibrine et de globules, il retient environ un cinquième de son volume de sérum. Il paraît se former plus rapidement chez l'enfant que chez l'adulte, chez la femme que chez l'homme. Sa compacité est en raison inverse de la rapidité de sa formation. Si le sang est riche en globules le caillot est mou. La partie inférieure est plus molle que le reste parce que les globules y sont descendus, en raison de leur densité plus grande que celle du liquide intercellulaire et des globules blancs.

Dans quelques états pathologiques la séparation du caillot et du sérum n'a pas lieu, et il reste une masse gélatineuse. Dans d'autres le sang est riche en fibrine, et l'on observe à la surface du caillot une matière blanchâtre appelée *couenne*, qui est de la fibrine presque dépouillée de globules.

Lorsqu'on malaxe le caillot sous un filet d'eau dans un linge, les globules et les autres principes, à l'exception de la fibrine, sont entraînés par l'eau, et celle-ci reste sur le linge sous forme de filaments grisâtres.

366. **Globules.** — Pour obtenir les globules du sang on reçoit le sang frais dans une solution saturée de sulfate de soude, et on filtre : les globules restent sur le filtre mêlés à la solution du sel.

Les globules rouges (hématies) du sang de l'homme et des mammifères sont de petits disques circulaires, renflés légèrement sur les bords. On admet généralement qu'ils sont formés par une membrane incolore; ce seraient de véritables cellules.

Cependant quelques observateurs les envisagent comme de la substance gélatineuse agglomérée sans membrane extérieure. Cette dernière opinion est peu vraisemblable, parce que si après avoir placé une goutte de sang sur le porte-objet du microscope on y ajoute un peu d'eau, on voit le globule se gonfler, ou bien encore on aperçoit la périphérie du globule jaunir au contact d'une solution d'iode.

D'après MM. Béchamp et Estor, il existe dans le sang sortant de l'organisme, au milieu des globules, une foule de granulations mobiles, d'une ténuité extrême, susceptibles de se développer, de se souder, de se changer même en bactéries, en bactéridies. Ces êtres microscopiques, nommés *mycrozymas,* formeraient les globules par leur agrégation. Ces savants affirment les avoir vus donner naissance à des cellules et les globules du sang seraient le résultat du travail des mycrozymas.

Les globules chez les poissons, les reptiles, les oiseaux et les caméléons ont une forme elliptique. Les globules sont microscopiques. Ceux du sang de l'homme, dont on évaluait le diamètre à $\frac{1}{120}$ de millimètre environ, auraient, d'après M. Robin, 0mm,007 de diamètre (*fig.* 104).

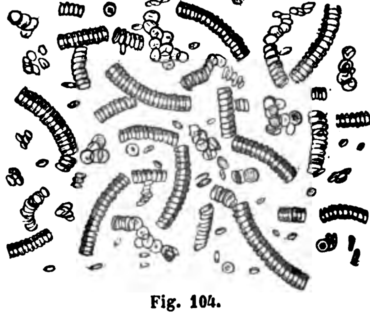


Fig. 104.

Aucun rapport absolu n'existe entre la taille des animaux et la grandeur de leurs globules, et ils sont d'autant plus petits que l'organisation est plus perfectionnée et que la respiration est plus active.

Ces globules sont plus denses que le sérum. Mais au contact de l'eau, ils absorbent ce liquide, se gonflent et deviennent sphériques. En même temps une certaine quantité du liquide coloré des globules s'extravase et colore l'eau. Le changement de forme amène de grandes différences dans leur nuance. Lorsqu'ils se gonflent le sang prend une teinte foncée. Lorsqu'ils se contractent en perdant de l'eau le sang devient clair et vermeil; c'est ce qui arrive au contact du sucre et des liqueurs alcalines. On ne peut donc pas recueillir les globules sur un filtre et les laver à l'eau sans les altérer. Une dissolution de sulfate de soude à 18° B. ne les attaque pas.

et si on jette sur un filtre un mélange d'un volume de sang et de deux volumes de cette solution, on peut les séparer du sérum sans les détruire. On obtient mieux encore ce résultat, en additionnant du sang défibriné de 10 fois son volume de solution concentrée de sel marin; les globules se précipitent dans le fond du vase, où on peut les laver 3 ou 4 fois à l'eau salée.

Outre les globules rouges, il y a dans le sang des corpuscules blancs, leur nombre est beaucoup moindre (1 pour 400 environ. Ils paraissent être de deux sortes. Les uns *leucocytes, globules plasmiques, lymphatiques, fibrineux,* ont une forme sphérique. Leur rebord est très net, ils renferment une matière gélatineuse dans laquelle flottent de petits noyaux arrondis réfractant fortement la lumière. Ils sont plus grands que les globules rouges (diamètre = $0^{mm},0113$), ils sont plus légers que ces derniers.

Ils se distinguent des globules colorés par diverses réactions. L'eau les gonfle sans les détruire, et ne les dissout qu'à la longue. L'acide acétique ne fait que les contracter. Ces globules ne sont pas caractéristiques du sang comme les précédents, car on les rencontre dans la plupart des autres fluides de l'économie.

Il existe dans le sang des mammifères une troisième sorte d'éléments qui a été découverte et décrite par Donné en 1838 sous le nom de *globulins*; (*Corpuscules élémentaires de Zimmermann, hématoblastes de M. Hayem*).

L'origine des hématies n'est pas encore déterminée. Les uns attribuent à la moelle rouge des os la production et le renouvellement des hématies. D'autres pensent que les hématies dérivent des globulins qui seraient les hématies à l'état jeune.

ANALYSE DES GLOBULES DESSÉCHÉS.

	Sang d'homme.	Sang de chien.
Hémoglobine	86,79	86,50
Matières albuminoïdes	12,24	12,55
Lécithine	0,72	0,59
Cholestérine	0,25	0,36
(*Hoppe Seyler.*)		

L'hémoglobine ou matière colorante des globules en constitue donc la majeure partie. Les matières albuminoïdes paraissent constituées surtout, sinon totalement, par la substance fibrino-plastique (365).

Les globules rouges traités par l'eau deviennent sphériques en se gonflant; la matière colorante et les autres éléments solubles passent dans l'eau et il reste une masse gélatineuse de teinte pâle, nommée le *stroma,* qui est formée surtout par la substance albuminoïde.

Les hématies ont une durée qui n'est pas bien déterminée, mais qui ne dépasse pas quelques mois. Elles diminuent de volume, deviennent sphériques et finissent par se dissoudre dans le sérum. Leur nombre est immense, et la réparation du sang extrèmement rapide : on a calculé que la réparation sanguine qui a lieu chez la femme pendant la période intermenstruelle se fait à raison de un demi-centigramme par minute, soit 175 millions de globules rouges qui se produiraient dans le corps en une minute.

366 *bis.* **Hémoglobine.** — Pour la préparer, on mélange du sang défibriné avec son volume d'eau, on ajoute à la liqueur le quart de son volume d'alcool à 80^c et on abandonne ce liquide pendant 24 heures à une température de 0°, au plus.

On trouve alors dans le liquide des cristaux qu'on exprime sur un filtre et qu'on purifie en les redissolvant dans l'eau, en les reprécipitant par l'addition à la liqueur du quart de son volume d'alcool, puis en abandonnant le mélange au dessous de 0°.

On l'obtiendra facilement à l'état impur en ajoutant de l'éther goutte à goutte, et en agitant, à du sang défibriné. La couleur du sang se fonce par suite de la destruction des globules, et le liquide abandonné à une basse température se prend en cristaux.

Cette matière a été désignée aussi sous le nom d'*hématocristalline.*

L'hémoglobine du sang de l'homme est en prismes rectangulaires droits. Il en est de même chez le chien, le chat, le cheval, le lion. Celle des cochons d'Inde, des souris est en tétraèdres, celle des écureuils en prismes hexagonaux.

Elle est insoluble dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, les essences et les huiles. Les acides la décomposent sans la dissoudre. Les alcalis, la dissolvent en l'altérant. Elle a une réaction légèrement acide. Elle se conserve quand elle a été desséchée à une basse température. En solu-

tion dans l'eau, elle se détruit lentement à la température ordinaire, instantanément à 100°. Elle absorbe l'oxygène à la température ordinaire; 1gr d'hémoglobine séchée à 0° en absorbe plus de 1cc. L'action du vide enlève la presque totalité de ce gaz.

L'hémoglobine peut donc être considérée comme la matière des globules qui fixe l'oxygène sur le sang.

On verra plus loin qu'elle est susceptible de se réduire.

L'hémoglobine renferme, outre du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, de petites quantités de soufre et de phosphore et environ 0,5 pour 100 de fer.

Son analyse a donné à d'habiles expérimentateurs des résultats différents.

M. Jolly a récemment signalé dans l'hémoglobine, préparée aussi pure que possible par divers procédés, la présence de l'acide phosphorique, de la chaux, des alcalis, et il en conclut que le fer n'est pas à l'état de métal intégré dans la matière organique, mais à l'état de phosphate.

Dosage comparatif de l'hémoglobine. — M. Grehant a proposé de le faire en déterminant les plus grands volumes d'oxygène que divers échantillons de sang sont susceptibles d'absorber. On agite 100cc de sang défibriné avec de l'oxygène pur dans un flacon, on extrait les gaz dissous dans ce sang, puis on dose l'oxygène dans ces gaz au moyen de l'acide pyrogallique et de la potasse. L'extraction des gaz du sang ou d'un autre liquide est une opération très facile aujourd'hui au moyen de la pompe à mercure, qui offre sur la machine pneumatique le double avantage de faire le vide absolu, et de permettre de recueillir facilement les gaz.

Le procédé suivant est plus exact. Il repose sur ce fait que nous avons déjà signalé et qui a été établi par M. C. Bernard: l'oxyde de carbone chasse l'oxygène de sa combinaison avec les globules et le remplace *volume à volume*.

On commence par extraire les gaz du sang, puis on fait passer dans l'appareil absolument vide un volume connu, soit 100cc d'oxyde de carbone entièrement absorbable par le sous-chlorure de cuivre, et on l'agite pendant 5 minutes environ avec le sang. L'extraction des gaz non dissous et le dosage de l'oxyde de carbone restant dans ces gaz fait connaître par différence l'oxyde de carbone absorbé par le sang. Si, après avoir fait cette opération, on introduit de nouveau dans l'appareil 100cc d'oxyde de carbone, on les retrouve en totalité à l'état gazeux

après une nouvelle agitation avec le sang. Le volume d'oxyde de carbone combiné à l'hémoglobine est un peu inférieur à celui de l'oxygène dans la méthode précédente parce que les sels du sérum dissolvent une petite quantité d'oxygène.

Preyer et Vierordt ont fait connaître aussi deux procédés pour doser l'hémoglobine au moyen de l'analyse spectrale. Nous allons seulement en faire connaître le principe et l'appliquer à la recherche qualitative de l'hémoglobine et des taches de sang.

On prépare une dissolution d'hémoglobine ou de sang assez concentrée pour que tous les rayons soient interceptés à l'exception du rouge, et l'on y ajoute peu à peu de l'eau jusqu'à ce qu'on aperçoive la couleur orangée et même la couleur verte, et on place cette solution dans une cuve en verre à faces parallèles distantes de 1 centimètre.

Ces solutions examinées au spectroscope présentent deux bandes obscures entre les raies D et E du spectre; l'une voisine de D est étroite et foncée, l'autre un peu plus rapprochée de E que de D est plus large et moins foncée.

Ce caractère est d'une extrême sensibilité, car ces raies sont encore très nettes avec une liqueur contenant 1 décigramme d'hémoglobine par litre, et on conçoit tout le parti qu'on peut en tirer dans les recherches médico-légales.

Le carmin donne aussi deux raies qui, quoique n'étant pas situées aux mêmes points, pourraient amener la crainte d'une erreur. Le caractère suivant la rend impossible.

L'hémoglobine oxygénée est susceptible de perdre de l'oxygène si on extrait les gaz au moyen de la pompe, ou mieux si on l'agite avec quelques gouttes de solution de sulfhydrate d'ammoniaque. Elle perd alors sa teinte vermeille pour prendre la nuance brune du sang veineux. Cette modification dans la couleur du principe colorant du sang s'observe, après la mort, même dans le sang artériel à la suite de la putréfaction.

Cette hémoglobine réduite est susceptible de reproduire l'oxyhémoglobine quand on l'agite avec de l'oxygène.

Si on soumet au spectroscope l'hémoglobine réduite on n'observe plus qu'une seule bande obscure, très large, située à peu près à la même distance des raies D et E.

L'identité des phénomènes présentés au spectroscope par le sang et l'hémoglobine démontre que cette substance est la matière colorante du sang.

L'hémoglobine forme avec l'oxyde de carbone une combinai-

son cristallisée qu'on prépare, comme l'hémoglobine mais en employant du sang agité préalablement avec de l'oxyde de carbone. La forme des cristaux est la même. Leur solution donne aussi deux bandes obscures situées entre les raies D et E, mais leur position est différente, et elles ne font pas place à une raie unique si on fait le vide en chauffant cette solution, ou si on la traite par les agents réducteurs. Cette combinaison est donc plus stable que l'hémoglobine, et on s'explique les intoxications par l'oxyde de carbone parce que l'oxyde de carbone prend la place de l'oxygène sur les globules et ne la cède que difficilement. Néanmoins, Claude Bernard a montré que l'oxyde de carbone s'élimine assez vite quand le sujet est placé dans l'air pur, et on recommande à juste raison de faire inhaler de l'oxygène afin de donner aux globules non attaqués la possibilité de fixer le plus possible d'oxygène.

On avait cru d'abord que l'oxyde de carbone était changé en acide carbonique. Mais M. Gréhant a montré récemment que ce gaz n'est pas brûlé et qu'il est éliminé en nature par les poumons.

L'hémoglobine forme aussi des combinaisons cristallisées avec le bioxyde d'azote et l'acide cyanhydrique.

L'eau albumineuse, gommée ou sucrée, l'acide carbonique, les sels alcalins, neutres au tournesol, n'attaquent pas les globules rouges. L'alun, le chlore, l'acide sulfurique et l'acide azotique les raccornissent. L'eau, les acides organiques, les acides phosphoriques, et surtout les alcalis les dissolvent.

Hématine. Hémine. — La solution aqueuse d'hémoglobine chauffée vers 75° à 80° se décompose en une autre matière colorante, l'hématine et en une matière albuminoïde qui se coagule. Ce dédoublement s'opère peu à peu à la température ordinaire en présence des acides et des alcalis en solution. L'hématine ne représente que 4 centièmes environ du poids de l'hémoglobine.

Si l'on ajoute une petite quantité de chlorure de sodium et de l'acide acétique concentré à de l'hémoglobine ou à du sang, et qu'après avoir chauffé ce mélange au bain-marie on laisse refroidir lentement, il se précipite du chlorhydrate d'hématine (*hémine*) en cristaux ayant l'aspect de losanges colorés en brun; c'est encore un bon caractère à essayer dans les recherches médico-légales. M. Robin a désigné sous le nom d'*hématoïdine* une matière cristallisée ne contenant ni fer, ni soufre, ni phosphore, qui résulterait de la destruction de l'hématine dans les épanchements sanguins.

Fer dans le sang. — M. Boussingault a dosé ce métal dans les éléments du sang de vache. Il y a dans 100 p. de

	Substances minérales.	Fer exprimé en métal.
Fibrine sèche........	2gr,151	0gr,0466
Albumine sèche......	8gr,715	0gr,0863
Globules secs........	1gr,325	0gr,3500

Ces quantités de fer s'accordent avec la proportion de fer trouvé dans le sang.

La forte proportion de fer dans les globules tient à la présence de la matière colorante du sang, qui desséchée a donné :

10,750 de cendres rouges contenant
9,043 de sesquioxyde de fer et
1,707 de substances minérales,

formées presque entièrement de chaux et d'acide phosphorique.

GAZ DU SANG.

367. M. Magnus a le premier fait, en 1837, une étude sérieuse des gaz contenus dans le sang. Il a extrait les gaz de ce liquide en faisant le vide au-dessus du sang. Ce moyen n'est pas rigoureux : une partie est retenue dans le sang. On faisait passer le sang sortant des vaisseaux dans un flacon plein de mercure, renversé sur une cuve de ce métal; on bouchait le vase, et on l'agitait vivement pour coaguler la fibrine. Le sang défibriné etait alors transvasé dans une cloche pleine de mercure. On faisait le vide, et on mesurait le gaz dans un tube placé à la partie supérieure de cette cloche; ce tube était plein de mercure et séparé de la cloche par un robinet.

M. Magnus opérait sur 150 centimètres cubes de sang environ, et il le laissait trois heures dans l'appareil (1).

Composition des gaz d'après M. Magnus.

	Sang veineux.	Sang artériel.
Acide carbonique...............	71,6	62,3
Oxygène.......................	15,3	23,2
Azote.........................	13,1	14,5
	100,0	100,0

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLV, p. 169.

M. C. Bernard a dosé l'oxygène du sang en profitant de ce fait, découvert par lui, que l'oxyde de carbone déplace l'oxygène du sang. On aspire le sang dans les vaisseaux au moyen d'une seringue, et on l'injecte aussitôt dans un tube gradué rempli jusqu'à moitié d'oxyde de carbone. On agite et on maintient quelques heures le mélange dans une étuve à 40°, puis on dose l'oxygène dans le gaz.

Le sang veineux et le sang artériel dissolvent des quantités variable d'oxygène. 100 volumes du sang d'un jeune chien contenaient :

dans le cœur gauche,	23,0	vol. d'oxygène.	Animal	à jeun.
» »	17,6	»	»	en digestion.
dans le cœur droit,	10,0	»	»	à jeun.
» »	10,2	»	»	en digestion.

En 1857, M. Meyer a publié sur les gaz du sang un travail qu'on pourra consulter avec fruit (1).

On doit encore des recherches sur ce sujet à divers autres expérimentateurs, à MM. Hoppe, Ludwige, Setschenow et Schoffer, Helmholtz et Pflüger. L'extraction des gaz se faisait au moyen de la pompe à mercure, qui permet d'abord de faire le vide absolu, de renouveler le vide et de maintenir l'ébullition du sang. 100 volumes de sang de chien ont donné :

	Azote.	Oxygène.	Acide carbonique obtenu par le vide	Acide carb. combiné.
Sang artériel.......	1,61	20,05	34,8	traces
	2,30	22,2	35,3	0,88
Sang veineux......	1,32	12,1	43,5	4,40
	1,64	11,6	42,8	5,30

Lorsque l'on agite du sang veineux avec de l'oxygène, il prend la teinte vermeille du sang artériel. Quand au contraire on met du sang rouge au contact de l'acide carbonique, de l'hydrogène ou de l'azote, il prend la teinte brun noirâtre du sang veineux.

Le sang au sortir du poumon ne contient pas toute la quantité d'oxygène qu'il peut absorber. M. Grehant a trouvé, en agitant du sang avec de l'oxygène, que la quantité qu'il peut absorber est à celle qu'on trouve dans le sang environ comme les

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 230.

nombres 26 et 16. Mais il doit y avoir de grandes différences avec les individus, l'état de santé, etc.

On avait émis l'opinion que le sang renferme de l'ozone ; mais on ne peut pas l'admettre, car le sang, comme les matières organiques, détruit l'ozone. Il suffit d'agiter du sang dans un flacon renfermant de l'ozone pour acquérir la preuve que ces deux corps sont incompatibles, car l'odeur de l'ozone disparaît aussitôt.

L'oxyde de carbone chasse l'oxygène du sang, il est très délétère (108).

Le chlore coagule le sang, enlève le fer qui entre dans sa matière colorante, décolore et détruit ensuite la matière organique. Le fer se change en sesquichlorure attestable par les réactifs.

L'hydrogène arsenié altère tout à fait la nature du sang, qui prend la couleur de l'ocre.

Le sang défibriné brunit puis se colore en vert noirâtre sous l'influence de l'hydrogène sulfuré; la matière colorante est attaquée, les globules détruits.

Certains sels neutres, les sulfates, phosphates et nitrates alcalins rougissent le sang, comme le fait l'oxygène.

DIFFÉRENCES ENTRE LE SANG ARTÉRIEL ET LE SANG VEINEUX.

368. Nous avons fait ressortir ces différences en étudiant les divers principes du sang. Longet le résume ainsi :

Sang artériel.	*Sang veineux.*
1° rouge vermeil.	1° rouge brun.
2° plus riche en fibrine.	2° plus riche en albumine.
3° » globules.	3° » eau.
4° » sels.	4° » matières extractives.
5° contient environ 38 parties d'oxygène pour 100 d'acide carbonique.	5° renferme à peu près 22 parties d'oxygène pour 100 d'acide carbonique.
6° plus coagulable.	6° ....
7°	7° globules plus abondants en matières grasses.
8° a la même composition dans tout le système artériel.	8° a une composition différente en divers points du système veineux.

ANALYSE DU SANG.

369. MM. Dumas et Prevost ont les premiers fait connaître une méthode rationnelle d'analyse du sang. Cette méthode, modifiée dans ses détails, n'est pas d'une rigueur absolue; mais comme les erreurs sont toujours du même ordre dans les analyses comparatives que l'on exécute, les relations que l'on cherche à découvrir n'en sont pas troublées.

Le sang s'appauvrit en matières solides à la fin des fortes saignées, il faut donc faire une saignée qui ne soit pas trop considérable, ne pas dépasser 375 grammes. Les principes solides des globules diminuent beaucoup plus que ceux du sérum; les différences sur la fibrine ne sont pas sensibles. MM. Becquerel et Rodier se sont assurés que l'appauvrissement est insignifiant dans le premier décilitre; le mieux serait donc d'opérer sur les 100 centimètres cubes qui ont coulé les premiers, mais si l'on ne peut pas faire les différents dosages avec cette quantité de matière on recevra dans un vase le premier et le dernier quart, dans un second vase le deuxième et le troisième quart. On abandonne le liquide du premier vase à la coagulation, et on bat aussitôt l'autre liquide avec quelques verges d'osier. MM. Becquerel et Rodier conseillent de battre les 125 premiers centimètres cubes d'une saignée, et d'abandonner à la coagulation le reste de la saignée.

La manière d'opérer la plus simple est de recevoir ces deux liquides dans des vases à précipité ou dans des éprouvettes tarées.

Un point des plus importants serait d'arriver à doser les globules. On avait cru y arriver en dosant le fer dans les cendres d'un poids donné de sang parce qu'on avait admis en principe que tout le fer contenu dans le sang se trouve dans les globules. Nous avons vu (366) qu'il n'en est rien, et nous avons fait connaître (p. 707) deux procédés par lesquels on arrivera, non pas à doser les globules, mais à déterminer comparativement leurs quantités et les variations que ces quantités peuvent éprouver.

1° *Caillot, sérum.* — On abandonne à elle-même la partie soumise à la coagulation, jusqu'à ce que le caillot cesse de se contracter, puis on décante avec soin le sérum : son poids, comparé à celui du sang, donne une idée du rapport de poids du sérum et du caillot.

2° *Principes fixes du sérum.* — On en place une partie dans une capsule tarée, et on en prend le poids. On dessèche ce liquide à 110° et on pèse de nouveau. La différence des deux poids représente l'eau contenue dans la quantité du sérum soumise à l'essai, et l'excès du second poids sur la tare fait connaître la proportion des principes solides de ce sérum. On chauffe alors la capsule au rouge en présence de l'air; le résidu représente les matières minérales de ce poids de sérum.

Il est clair qu'il est resté du sérum interposé dans le caillot. Pour le déterminer, on pèse ce caillot ou un poids connu de ce caillot; on le dessèche et on prend le poids du résidu. On admet (ce qui n'est pas exact) que toute l'eau du caillot est due au sérum, et comme on sait combien le sérum contient d'eau on déduit de la perte que la dessication a fait éprouver au caillot la quantité de sérum qu'il renfermait.

3° *Albumine.* —Le reste du sérum est porté à l'ébullition avec une petite quantité d'alcool. Le précipité d'albumine est jeté sur un filtre, lavé par de l'eau alcoolisée, séparé du filtre avec soin et pesé après dessiccation à 110°. On ajoute par le calcul au poids d'albumine ainsi trouvé celui qui existe dans le sérum interposé au milieu du caillot.

4° *Fibrine.* — Nous venons de dire qu'on l'obtient en battant un volume connu de sang; on peut se servir de verges ou plus simplement des doigts : la fibrine forme une sorte de gant que l'on enlève sans perte. On lave la fibrine tant qu'elle est colorée, on la dessèche au bain-marie, puis à 110° dans une capsule tarée jusqu'à ce que son poids ne varie plus, et on la pèse.

On peut aussi doser la fibrine dans le sang coagulé. A cet effet on place le caillot sur un linge à mailles serrées, on fait un nouet, on exprime et on malaxe sous un mince filet d'eau tant que le liquide coule coloré. La fibrine est alors détachée avec un couteau, puis séchée à 110° et pesée.

5° *Globules.* — Le sang défibriné est divisé en deux parties que l'on pèse. On prend l'une d'elles, on y ajoute une petite quantité d'acide acétique, et l'on porte à l'ébullition ; l'albumine et les globules se coagulent. On recueille ce dépôt sur un filtre, on le lave, on le détache avec soin, et on le pèse après une dessiccation à 110°. La différence entre ce poids et celui qu'a donné le troisième essai donne un aperçu de la proportion des globules.

6° *Principes solides du caillot.* — La liqueur qui coule, dans

l'essai précédent, du filtre sur lequel on a recueilli les globules et l'albumine, évaporée à sec et desséchée à 110° dans une capsule, fournirait le poids des principes solides du sang défibriné. L'incinération de ces principes donnerait un résidu qui représenterait les matières minérales du sang. Or, puisqu'on a dosé ces substances dans le sérum, on aurait par différence le poids de ces corps renfermé dans les globules.

7° *Principes solubles dans l'eau.* — La deuxième partie du sang défibriné est évaporée à sec, et le résidu est épuisé par l'eau à plusieurs reprises. Les liqueurs réunies abandonnent par l'évaporation les principes solubles dans l'eau (matières extractives, colorantes, salines, etc.), que l'on peut ensuite analyser.

8° *Principes solubles dans l'éther.* — Le résidu précédent est alors épuisé par l'éther. Les liqueurs éthérées évaporées dans une capsule tarée fournissent un résidu que l'on pèse et qui représente sensiblement les corps gras.

Emplois du sang. — Le sang cuit sert d'aliment dans certains pays, en Suède, en Italie. La quantité notable d'albumine que le sang contient et la propriété dont jouit l'albumine de se coaguler par la chaleur font employer le sang dans les sucreries et dans les raffineries de sucre pour clarifier les jus.

PATHOLOGIE DU SANG.

370. Puisque le sang parcourt tout le corps et qu'il en enlève les principes nuisibles, il est clair que les troubles qui se manifestent dans un point quelconque de l'organisme doivent amener des modifications dans le sang, et l'on comprend que l'examen du sang puisse être une base solide de diagnostic. Cependant, comme on ne peut expérimenter d'ordinaire que sur le sang puisé dans une veine superficielle, et que le sang se mêle dans le corps, la petite quantité de principe anormal ou nuisible se trouve trop diluée pour qu'on puisse la doser ou même la discerner dans beaucoup de cas.

Les notions que l'on possède sur les variations du sang dans les diverses maladies sont peu nombreuses ; on sait seulement que dans tel ou tel état il y a diminution ou augmentation de tel ou tel principe, mais on n'est pas assez instruit sur la manière dont se forment ces matériaux dans le sang pour qu'on puisse en conclure souvent que l'état morbide appartient à un organe plutôt qu'à un autre, et que la maladie a telle cause plutôt que telle autre.

D'ailleurs les principes du sang peuvent paraître augmenter sans que cet accroissement soit réel ou tout aussi grand qu'il paraît; cela peut tenir à une variation dans la quantité totale du sang.

Pléthore. — La pléthore peut tenir, soit à un accroissement dans la proportion des globules, soit à une augmentation dans le volume du sang; il y a donc une pléthore globulaire, une pléthore sanguine.

Dans la première, les globules augmentent; d'après MM. Andral et Gavarret, la proportion des globules, qui est en moyenne de 127 pour 1,000, peut s'élever à 141.

Ces nombres sont contestés à juste raison, car la moyenne des globules du sang est supérieure au chiffre précédent; elle est de 113 à 137 chez la femme, et de 131 à 152 chez l'homme. Le caillot est chargé de globules; dès lors il est mou, il n'est pas accompagné de couenne.

Dans la pléthore sanguine c'est-à-dire dans l'augmentation de la masse du sang, l'inverse peut avoir lieu, car la quantité du sang peut augmenter dans une plus forte proportion que les globules.

État anémique. — Les remarques sur la pléthore s'appliquent à l'anémie. Il peut y avoir diminution de la masse des globules, diminution du poids du sang, ou altération des globules; ces trois circonstances peuvent se trouver isolées ou réunies.

Dans le premier cas, on remarque une augmentation de l'eau et de la fibrine du sang, souvent aussi le nombre des globules incolores s'accroît. Le caillot est ferme et produit souvent une couenne.

D'après M. Hayem, le fer n'a pas pour effet d'augmenter le nombre des globules; l'air et au besoin l'oxygène employé en inhalations est capable de produire ce résultat. En faisant respirer à des malades chaque jour en trois fois 10 litres d'oxygène, l'appétit renaît, et l'urée s'accroît dans l'urine, mais les globules restent altérés, le malade continue à former des globules *pathologiques*. C'est alors qu'il faut faire intervenir les préparations martiales, et bientôt les hématies reprendront leurs qualités *physiologiques*. Le fer ne serait donc pas un remède spécifique de la chlorose; son rôle est de stimuler les organes hématopoiétiques et de réparer les globules affectés.

L'état anémique se déclare tous les fois que l'organisme ne répare pas les pertes qu'il éprouve. Il se développe pendant la

croissance, au moment de la puberté, ou à la suite des maladies qui entravent les phénomènes de la digestion. Le fer et ses préparations ont la plus favorable influence sur le développement des globules.

Nous venons de voir que certains états anémiques correspondaient à une augmentation des globules incolores. On observe alors que la rate se gonfle. On sait d'ailleurs que le sang qui a séjourné dans la rate est très riche en globules incolores, il en contient quelquefois 1 sur 49 globules colorés. Le sang de la veine splénique est très chargé de ces globules. Le caillot du sang de cette veine est très peu compacte, le sérum qui s'en sépare se coagule au bout d'un certain temps.

Il semble résulter de ces faits que la rate est un organe destructeur des globules colorés et qu'elle a la faculté de les changer en globules blancs, lesquels, entraînés dans la circulation, se transforment en globules rouges.

Leucocythémie. —On donne ce nom à un état morbide caractérisé par l'abondance des globules blancs; il peut atteindre le quart du nombre total des globul es. Le sang est alors laiteux, et devient souvent acide par la formation d'acide acétique ou d'acide lactique.

Choléra, typhus. — Les globules prennent des formes irrégulières et se soudent pendant le choléra et le typhus. Dans cette dernière maladie, et dans les affections tuberculeuses du poumon à leur dernière limite, le sang a perdu la propriété de rougir au contact de l'oxygène parce que ce gaz ne se fixe plus sur les globules. Le sang des personnes atteintes du typhus contient du carbonate d'ammoniaque produit par la transformation de l'urée, et c'est probablement ce composé qui amène l'altération des globules, car on observe le même phénomène en introduisant de l'ammoniaque dans le sang.

L'ammoniaque, diverses substances, et plusieurs agents toxiques attaquent l'enveloppe des globules; on comprend dès lors que toutes les fois qu'un de ces corps sera dans le sang les globules se déchireront, et la mort en sera la conséquence rapide.

Choléra. — Le sang est épais, il ressemble à de la gelée de groseilles; les globules abondent ainsi que l'albumine et l'extractif. Le sérum est rare, plus dense, pauvre en sels; cependant la potasse et les phosphates augmentent. Comme la sécrétion urinaire est affaiblie ou supprimée, l'urée augmente dans le sang et y produit du carbonate d'ammoniaque.

Scorbut. — L'altération du sang est profonde dans cet éta

morbide. Il s'extravase par suite de la dissolution des globules, et de la diminution de l'albumine et des sels.

Albuminurie. — La fibrine ne semble pas varier. La proportion des globules et de l'albumine diminue beaucoup.

(Voyez page 720 le tableau résumant les cas où la fibrine augmente.)

Hydropisies. — Les globules, l'albumine diminuent, le sang est diffluent et s'extravase.

Maladies inflammatoires. — La fibrine croît dans ces maladies, dans les pleurésies, dans les pneumonies, dans les rhumatismes articulaires aigus. La proportion de ce corps, qui est de 2 à 2,3 dans le sang normal, s'élève à 7,8 et même à 9 pour 1000.

Les matières grasses augmentent dans ces états, et l'albumine et les globules diminuent un peu.

Dans les phlegmasies, la coagulation est retardée, et le caillot se recouvre de couenne. Le sang est chargé d'acide carbonique; ce fait expliquerait le retard dans la coagulation, car la présence d'une forte proportion de ce gaz entrave la coagulation.

Maladies où la fibrine diminue. — Lorsque l'alimentation est insuffisante, et dans divers états morbides, la syphilis, un état de suppuration longtemps prolongé, le typhus, le scorbut, la fibrine diminue ou perd la faculté de se coaguler.

La coagulation du sang est lente dans les maladies des voies respiratoires, lorsque l'hématose se fait mal, et à la suite de mort par syncope.

Elle n'a pas lieu dans le sang des personnes asphyxiées, foudroyées, de celles qui sont empoisonnées par l'acide prussique, les narcotiques, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque. Le plus souvent cet effet est produit par la destruction des globules. Dans ce cas, l'oxygène cesse de se fixer dans le sang et le sérum se colore. Le sang des personnes mortes de la peste ou à la suite de la piqûre d'un serpent se coagule très rapidement.

Les globules diminuent généralement dans les maladies.

Variations de l'albumine. — Le sang s'appauvrit en albumine dans un grand nombre de circonstances, à la suite de pertes de sang, de suppurations prolongées, dans l'albuminurie, dans l'hydropisie, dans les fièvres de marais, dans le typhus, chez les scorbutiques.

L'albumine paraît diminuer proportionnellement à l'augmentation de la fibrine.

Variations dans l'alcalinité. — Le sang normal est alcalin. Cette alcalinité s'accroît dans les maladies typhoïdes et pu-

trides, ce qui tient vaisemblablement à une formation d'ammoniaque dans le sang aux dépens de l'urée.

On a vu quelquefois le sang devenir acide par suite d'une production anormale d'acide lactique. Les globules sont dissous par ce corps, et la mort est rapide.

L'alcalinité semble diminuer dans les maladies inflammatoires.

Variations dans les corps gras. — L'ingestion d'une grande quantité de liquide augmente la proportion des corps gras, et il paraît certain que les personnes qui boivent beaucoup maigrissent si elles diminuent la dose de liquide qu'elles ingèrent. Les corps gras augmentent pendant les affections du foie, dans les phlegmasies, dans la maladie de Bright, et dans la première période des maladies aiguës de la tuberculisation pulmonaire.

Autres variations. — Les matières extractives deviennent abondantes dans la fièvre puerpérale et dans le scorbut.

La dose de sucre augmente pendant le diabète. *Voyez son dosage urine.*

Pour retirer le sucre du sang on le défibrine par le battage. On ajoute au sérum le triple de son volume d'alcool, on sépare le coagulum et on le lave avec de l'eau contenant son volume d'alcool. On évapore à sec, et on reprend le résidu par l'alcool qui dissout le sucre.

On voit quelquefois l'acide urique augmenter dans le sang. Le sang des ictériques contient la matière colorante et les autres éléments de la bile.

L'urée s'accumule dans le sang lorsque les reins fonctionnent mal; on connaît cet état sous le nom d'*urémie*. L'urée qui s'accumule dans le sang se décompose en partie, et donne du carbonate d'ammoniaque. Son existence dans le sang est postérieure à sa présence dans le tube digestif : ce qui montre qu'elle s'est formée dans l'intestin et non dans le sang, et qu'elle a été réabsorbée. *Voyez son dosage urine.*

COMPOSITION DU SANG DANS LES MALADIES, D'APRÈS MM. BECQUEREL ET RODIER.

		Densité du sang défibriné.	Densité du sérum.	MATIÈRES ORGANIQUES DE 1000 PARTIES DE SANG.										COMPOSITION DES CENDRES DE 1000 PARTIES DE SANG.			
				Eau.	Globules.	Albumine.	Fibrine.	Matières extractives et sels.	Matières grasses.	Séroline.	Matière phosphorée.	Cholestérine.	Savon.	Chlorure de sodium.	Sels solubles.	Phosphates.	Fer.
Pléthore	hommes.	1,059	1,029	780,4	138,0	72,3	2,4	6,3	1,550	variable	0,483	0,088	1,014	3,7	2,9	0,341	0,547
	femmes..	1,058	1,028	784,0	131,5	75,1	2,1	5,8	2,150		0,673	0,114	0,138	3,5	2,8	0,334	0,544
Phlegmasies	hommes.	1,056	1,027	791,5	128,0	66,0	5,8	7,0	1,724	0,020	0,602	0,136	0,984	3,1	2,4	0,448	0,490
	femmes..	1,054	1,026	801,0	118,6	65,5	5,7	7,2	1,669	0,024	0,601	0,130	0,914	3,0	2,7	0,344	0,480
Fièvre typhoïde		1,054	1,025	799,0	127,4	64,8	2,8	6,3	1,773	variable	0,471	0,089	1,093	2,9	2,5	0,497	0,555
Fièvre éphémère		1,056	1,025	781,7	142,4	65,7	2,8	5,8	1,770	variable	0,565	0,112	1,005	2,7	2,8	0,321	0,569
Pleurésie		1,055	1,026	798,6	120,4	65,4	6,1	7,6	1,905	variable	0,703	0,182	1,020	3,0	2,0	0,478	0,461
Pneumonie		1,052	1,025	801,0	122,5	61,1	7,4	6,4	1,687	variable	0,504	0,101	1,062	2,8	2,7	0,308	0,493
Bronchite aiguë	hommes.	1,056	1,027	793,7	129,2	64,9	4,8	5,8	1,621	variable	0,479	0,169	0,952	3,2	2,9	0,346	0,513
	femmes..	1,056	1,027	803,4	115,3	68,8	3,5	7,3	1,751		0,600	0,072	1,059	3,3	2,8	0,309	0,479
Rhumatismes aigus		1,055	1,025	789,9	118,7	66,9	5,8	8,1	1,647	variable	0,479	0,147	1,000	3,5	2,5	0,445	0,452
Chlorose		1,045	1,028	828,2	86,0	72,1	3,4	8,8	1,503	variable	0,541	0,054	0,888	3,1	2,3	0,441	0,319
Tubercules pulmonaires	hommes.	1,056	1,028	794,8	125,0	66,2	4,8	7,7	1,554	variable	0,591	0,034	0,809	3,3	2,7	0,493	0,489
	femmes..	1,055	1,028	796,8	119,4	70,5	4,0	7,6	1,729		0,601	0,082	1,011	3,1	2,5	9,302	0,484
Syphilis constitutionnelle		1,060	1,028	777,0	138,1	71,8	2,23	9,3	1,820	variable	0,640	0,115	0,972	3,4	2,7	0,282	0,566

MALADIES DANS LESQUELLES LA FIBRINE AUGMENTE (MM. ANDRAL ET GAVARRET).

MALADIES.	Malades.	Saignées.	Fibrine.	Globules.	Matières solides du sérum.	Eau.	SÉRUM. Matières organiques.	SÉRUM. Matières inorganiques.	SÉRUM. Nombre des saignées dans lesquelles on a dosé ces matières.
Rhumatisme articulaire aigu	14	43	6,8	101,6	86,1	805,5	79,3	6,8	22
Rhumatisme articulaire subaigu et chronique	10	10	3,8	108,2	95,3	792,7	89,0	6,3	7
Pneumonie	21	58	7,8	113,0	81,5	797,7	75,0	6,5	42
Bronchite capillaire aiguë.	6	9	6,6	123,9	76,6	792,9	69,7	6,9	3
Bronchite chronique avec emphysème pulmonaire.	4	5	3,0	121,2	83,0	792,8	76,3	6,7	3
Pleurésie	12	15	4,8	110,5	86,3	798,4	78,9	7,4	11
Péritonite aiguë	4	8	5,0	99,0	85,2	810,8	77,7	7,5	7
Amygdalite	4	6	5,5	105,3	91,9	797,3	85,1	6,8	5
Érésipèle	5	8	5,9	99,2	88,2	806,7	81,6	6,6	8
Tubercules pulmonaires.	21	22	4,4	100,5	85,4	809,7	79,0	6,4	11
Phlegmasies diverses	»	»	5,4	111,4	97,4	785,8	»	»	»

RESPIRATION.

371. Les aliments *digérés* et *absorbés* par le sang ne sont pas assimilables. Ils ne deviennent véritablement nutritifs qu'après avoir subi l'action de l'oxygène. On comprend alors la vérité de cette parole : *les animaux sont des appareils de combustion.*

L'air atmosphérique pénètre dans certains organes spéciaux, *poumons* chez l'homme et les animaux supérieurs, *branchies* chez les poissons, *trachées* chez les insectes. Là s'établit entre l'air et le sang un *échange* continu qui constitue la *respiration*.

L'oxygène de l'air, arrivé au contact des parois membraneuses très minces et très perméables de l'organe respiratoire, les traverse et pénètre dans le sang. Il ne se dissout pas dans le sérum de ce liquide ; il se porte sur les globules et forme avec leur substance une sorte de combinaison très instable. Inversement, l'acide carbonique et la vapeur d'eau, arrivant au poumon dans le sang veineux, s'en échappent à travers les mêmes membranes, et sont exhalés dans l'atmosphère pour y être prochainement décomposés par les parties vertes des végétaux.

Le mécanisme de la respiration et les organes chargés de

faire circuler le sang dans le corps varient avec les espèces. Chez l'homme, les mammifères et les oiseaux, le sang arrive des diverses parties du corps, par les veines, dans l'oreillette, puis dans le ventricule droit du cœur. De cette dernière cavité il est chassé aux poumons par l'artère pulmonaire.

Là s'accomplit l'échange des gaz, *l'hématose*, échange qui se manifeste par un changement dans la couleur du sang. Les veines pulmonaires amènent le sang, devenu vermeil et oxygéné, dans les cavités gauches du cœur. De ce point il est lancé par les artères dans les diverses parties du corps, où il va, dans les capillaires qui entourent les divers organes, brûler les aliments enlevés par le sang aux organes digestifs, et produire la *nutrition* proprement dite.

Nos poumons sont parfaitement appropriés au rôle qu'ils doivent jouer, c'est-à-dire à l'échange des gaz entre l'air et le sang. Ils sont au nombre de deux; chacun forme une sorte d'arbre muni de rameaux nombreux terminés par une masse énorme de cellules qui offrent une surface intérieure immense. Les membranes de cette masse spongieuse ont une minceur extrême, et par suite se prêtent avec une facilité prodigieuse au passage des gaz.

L'introduction de l'air dans les poumons s'opère spontanément, et c'est, on peut le dire, le besoin le plus impérieux. A ce mouvement en succède un autre, tout aussi nécessaire, et inverse, qui a pour effet de repousser dans l'air les gaz qui ont produit leur effet utile. Par conséquent, la respiration se compose de deux mouvements opposés : on les nomme l'*inspiration* et *l'expiration*.

L'inspiration a lieu par suite de l'agrandissement de la cavité thoracique, agrandissement qui s'opère dans tous les sens, car au même instant des muscles spéciaux en se contractant soulèvent les côtes, le sternum, et font descendre le diaphragme.

Il est clair alors que, puisque la cavité s'agrandit, la pression de l'air qu'elle contient y diminue, et comme cet air est en contact avec l'atmosphère, il en résulte nécessairement une entrée de l'air extérieur dans la poitrine. L'expiration suit bientôt, causée par une diminution du volume de la cavité thoracique, produite par le relâchement des muscles inspirateurs, par l'action de certains muscles expirateurs, et par la contraction du diaphragme qui remonte dans la cavité thoracique.

L'air libre ou dissous dans l'eau est le seul gaz qui entretienne la respiration d'une manière durable et parfaite. L'oxygène pur peut jouer ce rôle pendant un certain temps. Le protoxyde d'a-

zote détermine l'anesthésie, mais l'emploi prolongé de ce gaz, comme aliment de la respiration, fait naître des désordres graves. L'azote, l'hydrogène amènent l'asphyxie en supprimant l'accès de l'oxygène, et non par une action vénéneuse (27) (44).

L'acide carbonique, étant le produit rejeté par les poumons, est impropre à la respiration (108). Les autres gaz sont nuisibles à la respiration, et il en est, l'oxyde de carbone, l'acide sulfhydrique, l'hydrogène arsénié, etc. (108) (66) (92), qui agissent d'une façon redoutable.

THÉORIE DE LA RESPIRATION.

372. Diverses méthodes ont été employées pour déterminer ce qui se passe dans la respiration. Lavoisier a le premier cherché à résoudre cette question; sa méthode, perfectionnée de nos jours par MM. Regnault et Reiset, consiste à placer le sujet en expérience dans un volume déterminé d'oxygène, à absorber l'acide carbonique exhalé, et à renouveler l'oxygène d'une façon continue.

Une seconde méthode consiste à placer le sujet dans l'air, à analyser cet air, à doser le volume de gaz exhalé dans chaque expiration, à compter le nombre d'expirations produites en un temps déterminé et à analyser l'air expiré pendant ce temps. Cette méthode ne peut pas donner de résultats absolus, parce qu'il y a une exhalation d'azote pendant la respiration et qu'il existe alors deux inconnues, le poids d'azote enlevé au corps et celui de l'oxygène consommé pour former de l'eau. On a reconnu par ce moyen que l'air expiré contient 4 à 5 centièmes d'oxygène de moins que l'air inspiré, que chaque expiration fournit au plus un demi-litre de gaz, et qu'il y a 16 à 18 expirations par minute.

M. Boussingault a fait usage d'une méthode indirecte qui consiste à nourrir un animal de façon que son poids reste invariable, à peser et à analyser sa nourriture, ainsi que ses déjections, et à retrancher le second poids du premier.

Il est clair que la différence entre ces deux poids représente ce qui a été perdu par la respiration pulmonaire et cutanée. M. Boussingault a opéré sur des chevaux, des vaches et des tourterelles.

La quantité d'oxygène consommée est proportionnelle à l'énergie avec laquelle les fonctions s'exécutent.

M. Dumas, expérimentant sur lui-même, a trouvé que

l'absorption d'oxygène était, au maximum, de 23 litres ou 33 grammes par heure, soit 800gr environ par vingt-quatre heures. Il se produit 13 litres d'acide carbonique; l'air expiré contient 4 pour 100 de ce gaz.

En résumé, la consommation d'oxygène oscillerait entre 20 et 25 litres par heure, soit 29 à 36 grammes chez un homme adulte à l'état de repos.

On doit à M. Scharling (1), MM. Andral et Gavarret (2), MM. Regnault et Reiset (3), des recherches importantes sur la respiration.

L'appareil de M. Scharling se compose d'une guérite en bois, d'une capacité d'un mètre cube, absolument close par un doublage avec du papier collé. Le sujet y était placé pendant une demi-heure à une heure. L'air pénétrait dans la guérite par une ouverture située dans le bas, et il était appelé par un aspirateur plein d'eau. Les produits de la respiration passaient dans une série de flacons, dont le premier, contenant de l'acide sulfurique, retenait l'humidité, et dont les seconds, renfermant des matières alcalines, absorbaient l'acide carbonique formé.

Deux objections graves peuvent être adressées à cette méthode. L'air est renouvelé d'une façon insuffisante, et la guérite est trop petite. Il en résulte que l'air de cette capacité se charge de gaz carbonique (2 à 6 pour 100), et de vapeur d'eau, et qu'il s'échauffe d'une manière anormale. Toutes ces circonstances exercent une influence fâcheuse sur la respiration, et doivent nécessairement amener un trouble dans la respiration.

M. Scharling a trouvé qu'il se produit 34gr, soit 17 à 18 litres d'acide carbonique par heure, dans la respiration de l'homme.

373. MM. Andral et Gavarret se sont préoccupés avant tout de n'apporter aucune modification aux conditions normales de la respiration.

Un masque en cuivre mince, dont les bords sont garnis d'un bourrelet en caoutchouc pour qu'il n'y ait pas de perte de gaz, est appliqué solidement sur la face du sujet, et la recouvre sans la serrer fortement.

Ce masque est assez grand pour recevoir le produit d'une expiration entière, et il est percé à la hauteur des yeux d'une ouverture fermée par une plaque de verre.

(1) Recherches sur la quantité d'acide carbonique exhalée par le poumon. *Ann. de ch. et de phys.*, 3e s., t. VIII, p. 402.
(2) Même recueil, 3e s., t. VIII, p. 129.
(3) Même recueil, 3e s., t. XXVI, p. 299.

L'air pénètre dans le masque par deux tubes situés à la hauteur des commissures des lèvres. L'air expiré par le sujet ne sort pas par ces tubes, parce qu'ils contiennent de petites sphères en moelle de sureau qui font soupapes. L'air s'échappe par une ouverture située devant la bouche et pénètre dans des ballons vides d'air A, A', A'', dont la capacité est de 140 litres.

La grande difficulté consiste à régler l'ouverture du robinet qui sépare le premier de ces ballons de l'ouverture du masque, de façon que la respiration ait lieu sans gène soit pour l'aspiration, soit pour l'expiration.

L'opération durait huit à treize minutes les gaz recueillis étaient de 130 litres environ (*fig.* 105). Une fois le robinet fermé, on laissait refroidir l'air dans les ballons, et on déterminait la température et la pression. Puis on mettait ces ballons en communication avec d'autres ballons D, D', D'', vides d'air, séparés des premiers par des tubes destinés à absorber l'humidité et l'acide carbonique.

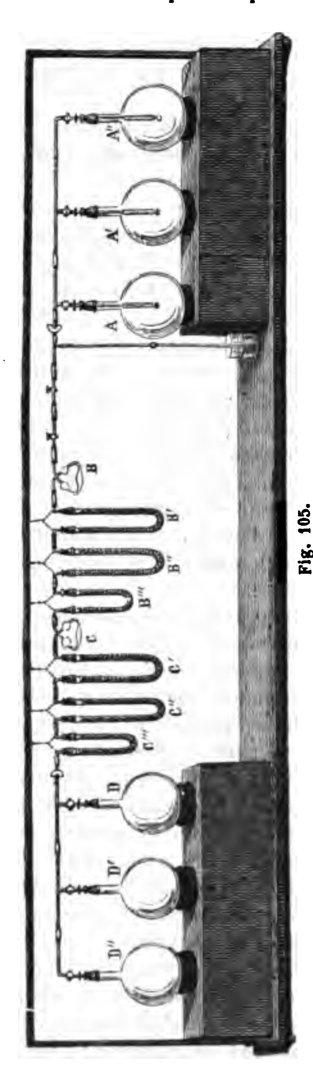


Fig. 105.

A, A', A'', ballons contenant l'air expiré.

B, B', B'', B''', tubes contenant de l'acide sulfurique concentré. Cet acide imprègne de la pierre ponce dans les tubes B', B'', B'''.

C, tube renfermant de la potasse en dissolution.

C', tube contenant de la pierre ponce imbibée de potasse.

C'', C''', tubes remplis de

pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré en vue de retenir l'humidité absorbée aux deux tubes précédents.

On fait passer le gaz avec lenteur en ouvrant progressivement les robinets, et quand il cesse de traverser les tubes, on mesure de nouveau la pression dans les ballons, A, A', A'', ce qui donne par différence la quantité d'air qui s'en est échappé.

L'augmentation du poids des tubes C, C', C'' donne la quantité d'acide carbonique contenue dans cet air.

Ces expérimentateurs ont opéré sur 37 hommes et sur 26 emmes de tout âge.

Le phénomène respiratoire atteint son maximum d'énergie vers trente ans; il croît jusqu'à cet âge, et décroît jusqu'à la mort. De vingt à trente, la quantité d'acide carbonique exhalée est de 18 à 20 litres par heures.

La respiration est plus active chez l'homme que chez la femme. Scharling était arrivé au même résultat. D'après ce dernier, la production de l'acide carbonique est plus forte pendant la digestion qu'à jeun; le rapport croît de 24 à 33 et même davantage. A l'époque de la puberté il y a une forte augmentation dans la production de l'acide carbonique chez l'homme. Cet accroissement s'arrête chez la femme à l'époque où la menstruation s'établit, et il reprend pendant quelques années après l'âge critique. Il croît également pendant la grossesse.

D'après tous les expérimentateurs, la respiration s'affaiblit pendant le sommeil, et, suivant M. Scharling, la quantité d'acide carbonique est environ un quart moins forte pendant le sommeil que pendant la veille.

L'air expiré contient de la vapeur d'eau; ce fait a été très anciennement observé, parce que si l'on souffle sur une glace ou sur un corps transparent on aperçoit une condensation de gouttelettes d'eau sur cet objet. On considérait cette eau comme provenant exclusivement de celle qui est introduite dans le corps avec les aliments; c'est encore Lavoisier qui a distingué l'eau de *transpiration pulmonaire* provenant de l'intérieur du corps, et l'eau de *respiration* formée par la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène. Il a établi ce dernier fait en cherchant le rapport entre la quantité d'oxygène absorbé et celle que l'on retrouve dans l'acide carbonique exhalé. Or il observa constamment que l'oxygène de cet acide ne représente pas intégralement l'oxygène consommé.

Suivant Valentin le poids d'eau exhalé en vingt-quatre heures par les poumons serait de 540 gr en moyenne, et, d'après M. Barral, il atteindrait près de 650gr.

Il paraît certain que l'air expiré chasse de l'organisme un peu plus d'azote que l'air inspiré n'en a introduit. D'après W. Edwards, l'animal absorberait de l'azote de l'air, et dégagerait une certaine quantité de l'azote de sa propre substance, et on n'observerait jamais que la résultante de ces deux effets. Le travail de MM. Regnault et Reiset, dont nous allons parler, démontre que l'azote de l'air n'est pas absorbé d'ordinaire pendant la respiration, et, par conséquent, qu'il ne sert pas à la nutrition dans les conditions normales.

L'animal est placé au milieu d'un espace fermé où l'oxygène consommé est sans cesse remplacé, et où l'acide carbonique est sans cesse absorbé par la potasse.

Leur appareil se compose (*fig.* 106) :

1° D'une cloche de verre tubulée, A, de 45 litres environ, dont l'ouverture inférieure est mastiquée sur un disque en fonte recouvert d'un plancher sur lequel est placé l'animal;

2° De ballons N, N', N'', renfermant de l'oxygène;

3° Et d'un condenseur d'acide carbonique qui consiste en deux vases C, C', de 3 litres de capacité. Ces deux vases communiquent entre eux par leur tubulure inférieure, au moyen d'un long tube de caoutchouc. Les tubulures supérieures portent des montures métalliques qui communiquent avec la tubulure de la cloche.

Ces vases (*pipettes*) contiennent trois litres environ de solution de potasse dont le poids et le titre sont rigoureusement déterminés. Ces pipettes sont placées dans des cadres en fer qui peuvent être mis en mouvement vertical par le balancier K.

Supposons que ces deux pipettes soient placées à la même hauteur, le niveau de la solution s'élèvera au même point dans ces vases. Élevons l'une : le liquide s'écoulera dans l'autre et un volume égal du gaz contenu dans la cloche prendra sa place dans cette pipette. Le liquide écoulé dans l'autre chassera, au contraire, dans la cloche le même volume de gaz qui aura été débarrassé d'acide carbonique par son séjour en présence de l'alcali. Si on élève ensuite l'autre pipette la première descendra et le même phénomène se produira en sens inverse de sorte que tout l'air de la cloche passe successivement sur la dissolution alcaline qui lui enlève l'acide carbonique et le restitue privé de ce gaz à la cloche.

Le gaz absorbé par l'alcali, est remplacé sans cesse par un volume d'oxygène égal au sien, parce que l'on entretient à l'aide

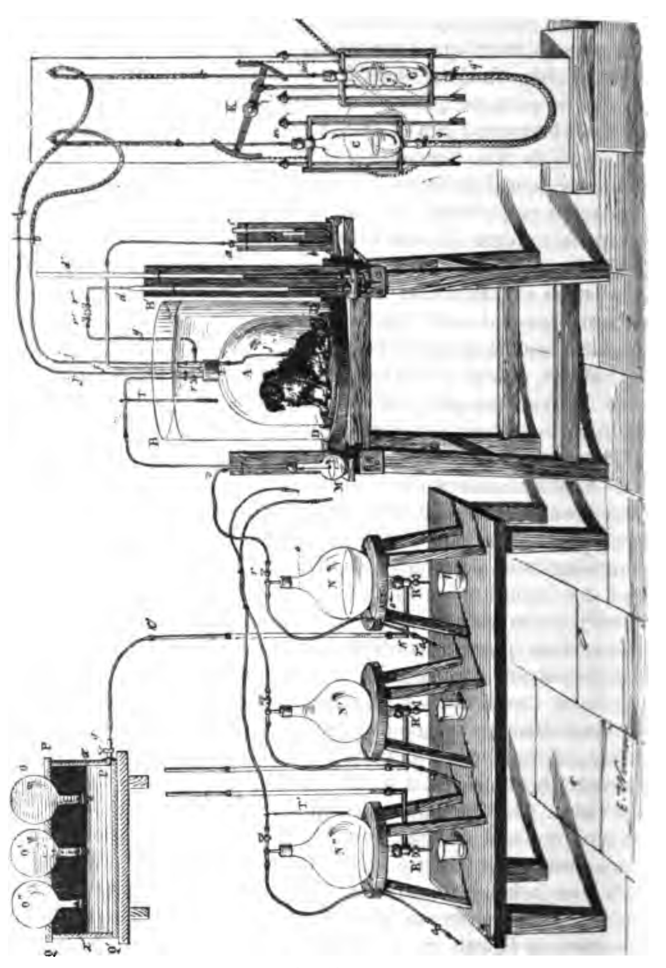


Fig. 106.

d'un réservoir, contenant une solution de chlorure de calcium, une pression égale à celle d'un centimètre de hauteur de

mercure dans les ballons où est l'oxygène. Ce gaz n'arrive dans la tubulure de la cloche qu'après avoir subi un lavage dans une solution de potasse M.

Un manomètre, fixé à la cloche, indique les variations dans le volume.

La cloche est entourée d'un manchon en verre, rempli d'eau, par le moyen de laquelle la température reste constante.

A côté de la cloche se trouve un manomètre qui permet de puiser dans cette cloche un volume déterminé d'air pour le soumettre à l'analyse.

Chaque animal restait en expérience pendant le temps nécessaire à la consommation de 70 à 150 litres d'oxygène. Ce temps a été de trois à quatre jours pour les poules, les canards, les lapins; il n'était que de quinze à vingt heures pour les chiens. On plaçait à côté d'eux leur nourriture habituelle. En général, l'animal au bout de quelque temps paraissait se trouver comme dans les conditions normales.

374. Voici les principales conclusions de cet important travail :

1° Lorsque ces animaux (*animaux à sang chaud*) sont soumis à leur régime alimentaire habituel, ils dégagent toujours de l'azote; mais la quantité de ce gaz exhalé est très petite; elle ne s'élève jamais à $\frac{2}{100}$ du poids de l'oxygène total consommé, et le plus souvent elle est moindre que $\frac{1}{100}$.

2° Lorsque les animaux sont à l'inanition, ils absorbent souvent de l'azote, et la proportion de l'azote absorbé varie entre les mêmes limites que celle de l'azote exhalé dans le cas où les animaux sont soumis à leur régime habituel. L'absorption de l'azote s'est montrée presque constamment chez les oiseaux à l'inanition, mais très rarement chez les mammifères.

3° Le rapport entre la quantité d'oxygène contenue dans l'acide carbonique et la quantité totale d'oxygène consommée paraît dépendre beaucoup plus de la nature des aliments que de la classe à laquelle appartient l'animal. Ce rapport est le plus grand lorsque les animaux se nourrissent de grains, et il dépasse alors souvent l'unité. Quand ils se nourrissent exclusivement de viande, ce rapport est plus faible et varie de 0,62 à 0,80. Avec le régime des légumes, le rapport est en général intermédiaire entre celui que l'on observe avec le régime de la viande et celui que donne le régime du pain.

4° Le rapport entre l'oxygène contenu dans l'acide carbonique et l'oxygène total consommé varie pour le même animal

depuis 0,62 jusqu'à 1,04, suivant le régime auquel il est soumis. Il est donc bien loin d'être constant.

5° Les quantités d'oxygène consommées par le même animal dans des temps égaux varient beaucoup suivant les diverses périodes de la digestion, l'état de mouvement et suivant une foule de circonstances qu'il est impossible de spécifier. Pour les animaux d'une même espèce, et à égalité de poids, la consommation d'oxygène est plus grande chez les jeunes individus que chez les adultes; elle est plus grande chez les animaux maigres, mais bien portants, que chez les animaux très gras.

6° Les animaux à sang chaud ne dégagent par la respiration que des quantités infiniment petites, et presque indéterminables, d'ammoniaque et de gaz sulfurés.

7° La respiration des animaux des diverses classes dans une atmosphère renfermant deux ou trois fois plus d'oxygène que l'air normal ne présente aucune différence avec celle qui s'exécute dans notre atmosphère terrestre. La consommation d'oxygène est la même; le rapport entre l'oxygène contenu dans l'acide carbonique et l'oxygène total consommé ne subit pas de changement possible; la proportion de gaz azote exhalé est la même; enfin les animaux ne paraissent pas s'apercevoir qu'ils se trouvent dans une atmosphère différente de leur atmosphère ordinaire.

M. Bert a observé que si l'on expose un animal à l'influence de l'oxygène pur sous une pression de quatre atmosphères, cet animal donne des signes de malaise auxquels succèdent bientôt des convulsions violentes, puis la mort si la pression atteint cinq atmosphères.

C'est à l'action de l'oxygène qu'il faut attribuer ces effets et non à la pression élevée, car si on expose l'animal à trois atmosphères d'air et qu'on y ajoute ensuite vingt atmosphères d'azote il périt, lentement asphyxié, sans convulsions. En outre, les convulsions se déclarent si l'on remplace l'oxygène à quatre atmosphères par de l'air à vingt atmosphères : ces accidents, que calme le chloroforme, sont dus à une exagération du pouvoir excito-moteur de la moelle épinière, et l'oxygène est un poison du système nerveux. L'analyse des gaz du sang montre que quand la mort survient, le sang, au lieu de contenir 18 à 20^{cc} d'oxygène par 100^{cc}, comme dans les conditions ordinaires, en renferme 35^{cc}. Il ne se produit pas dans cette intoxication une combustion exagérée; au contraire la température de l'animal paraît baisser sensiblement, ou du moins ne s'élève pas.

Diminution de pression. — Soit un animal que l'on expose à l'action de l'air se renouvelant librement; il donne des signes de malaise lorsque cet air n'arrive plus que sous une pression de 25 c.m. Si on remplace l'air par un mélange plus riche en oxygène, l'animal n'éprouvera aucune souffrance à 25 c.m. de pression, et il faudra descendre à 20-15 c.m. pour produire le même effet fâcheux. M. Bert a pu, en forçant l'oxygène, arriver à 6c.m sans faire périr immédiatement un oiseau.

Donc la mort a lieu exclusivement parce que la pression de l'oxygène du milieu respirable n'est pas suffisante pour maintenir dans le sang la quantité d'oxygène qu'exige l'accomplissement des phénomènes vitaux : il périt ainsi, véritablement asphyxié au milieu d'un air pur.

Comme conclusions, un aréonaute pourrait sans danger s'élever à des hauteurs plus considérables que celles où on s'est élevé jusqu'à ce jour, à la condition d'inhaler de l'oxygène lorsqu'il souffrirait de la raréfaction de l'air.

Au contraire, les plongeurs pourraient travailler à de grandes profondeurs sans danger si, au lieu de leur envoyer de l'air pur, on leur lançait un mélange d'air et d'azote dans un rapport déterminé.

Comme la diminution dans la proportion d'oxygène devient manifeste dès que la pression diminue de 20cm, et que les hommes qui vivent sur les plateaux du Mexique, par exemple, et sur d'autres points très élevés du globe sont dans ces conditions de pression, il faut en conclure que les hommes qui vivent à ces altitudes sont dans des conditions d'oxygénation insuffisantes qui, si le nombre de leurs globules sanguins n'augmente pas, doit les faire ressembler à des anémiques. C'est ce que le docteur Jourdanet a constaté au Mexique, d'ailleurs.

Cette insuffisance de l'oxygène dans le sang serait aussi une des causes du *mal des montagnes*, et expliquerait la nécessité où l'on est de s'arrêter souvent dans les ascensions, et l'impossibilité de dépasser une certaine hauteur, où l'asphyxie menace.

L'oxygène à forte tension arrête les fermentations proprement dites en tuant les êtres ferments. M. Pasteur a montré qu'il ne tue pas les corpuscules-germes des vibrions et des bactéridies résistent à son action.

375. **Résumé de la théorie de la respiration.** — Priestley avait entrevu ce double fait que l'air et l'oxygène dont il venait d'opérer la découverte avaient la propriété de rougir le

sang veineux, et que le gaz carbonique possède la faculté de brunir le sang artériel. Mais, aveuglé par la théorie du phlogistique, il n'eut pas l'honneur de découvrir la théorie de la respiration et de la combustion, honneur qui revient en entier à Lavoisier.

Cette théorie lui permet d'expliquer la chaleur animale, et en 1789 il écrivait ceci :

« La respiration n'est qu'une combustion lente de carbone et d'hydrogène qui est semblable en tout à ce qui s'opère dans une lampe ou dans une bougie allumée, et sous ce point de vue les animaux qui respirent sont de véritables corps combustibles qui brûlent et se consomment.

« Dans la respiration comme dans la combustion, c'est l'air de l'atmosphère qui fournit l'oxygène et le calorique; mais, dans la respiration, c'est la substance même de l'animal, c'est le sang qui fournit le combustible. Si les animaux ne réparaient pas habituellement par les aliments ce qu'ils perdent par la respiration, l'huile manquerait bientôt à la lampe et l'animal périrait, comme une lampe s'éteint lorsqu'elle manque de nourriture. »

Quant au point du corps où avait lieu la combustion, il n'a pas assuré, comme on le répète sans cesse dans les cours et dans les livres, en faisant observer qu'il s'est trompé, il n'a pas assuré que cette combustion a lieu dans le poumon, car il a écrit :

« On peut conclure qu'il arrive de deux choses l'une, par l'effet de la respiration : ou la portion d'air éminemment respirable (*oxygène*) contenue dans l'air de l'atmosphère est convertie en acide carbonique en passant par le poumon; ou bien il se fait un échange dans ce viscère : d'une part, l'air éminemment respirable (*oxygène*) est absorbé, et de l'autre le poumon restitue à la place une portion d'acide carbonique presque égale en volume. »

C'est Lagrange qui le premier émit l'idée que la combustion s'opère dans les capillaires généraux, et depuis une foule d'expérimentateurs ont établi par l'expérience la vérité de cette opinion.

Pour démontrer que le changement de couleur du sang a bien lieu dans le poumon, on n'a qu'à observer cet organe chez la grenouille après l'avoir découvert. La transparence des membranes permet d'apercevoir parfaitement la différence de teinte du sang avant l'entrée et après la sortie.

C'est l'air qui produit le changement, car si, comme l'a fait Bichat, on adapte un robinet à la carotide d'un chien, le sang qui est vermeil devient noir dès que l'on arrête l'arrivée de l'air par un robinet placé sur la trachée-artère, et la teinte vermeille reparaît si l'on permet de nouveau la rentrée de l'air.

Ce fait, parfaitement établi plus haut (367), de la pauvreté relative du sang veineux en oxygène et de sa richesse en acide carbonique si on le compare au sang artériel, suffirait à démontrer qu'il s'opère dans les capillaires situés entre les artères et les veines une absorption d'oxygène et une production d'acide carbonique. Mais Spallanzani et surtout W. Edwards ont prouvé ce fait capital d'une manière directe. Ce dernier savant enleva les gaz des poumons d'une grenouille en les comprimant sous le mercure, et fit passer cet animal sous une cloche remplie d'hydrogène sur le mercure. La grenouille respira un temps assez long; l'analyse des gaz montra qu'ils contenaient un volume d'acide carbonique plus considérable que celui du corps de l'animal.

Oxygène. — L'oxygène n'est pas simplement en dissolution dans le sang.

Le coefficient de solubilité de l'oxygène dans le sang à 15° est 0,0287 c'est-à-dire à peu près semblable à celui de l'oxygène dans l'eau, et il en est de même pour le sérum. Il en résulte que 1 litre de sang ne devrait dissoudre que $\frac{0^{l},0287}{5}$ d'oxygène (47), soit $5^{cc},7$ tandis que la quantité réelle contenue dans le sang est de 92 à 95^{cc} (*M. Fernet*); elle serait de 180 à 200^{cc} (*Bert*).

Il est donc vraisemblable que l'oxygène forme une combinaison avec un des principes du sang. Ce principe n'est pas le sérum, car si l'on défibrine du sang et qu'on en sépare les globules, le sérum ne dissout guère plus d'oxygène que l'eau. Au contraire, si l'on bat avec de l'oxygène du sang défibriné contenant les globules, il absorbe beaucoup plus d'oxygène que le sérum privé de globules. Si les globules ne faisaient que dissoudre l'oxygène, la proportion serait d'autant plus forte que la température serait plus basse; or, il n'en est rien, on observe de 40° à 45° un maximum d'absorption, et à une température plus élevée des phénomènes d'oxydation se produisent, et enlèvent l'oxygène. Il se produit donc une combinaison, et il résulte de ce que nous avons dit (366 *bis*) que ce doit être l'hémoglobine des globules qui est l'agent de fixation de l'oxygène. Cette combinaison est d'ailleurs extrêmement instable puisque

la presque totalité de l'oxygène est enlevée par l'action du vide.

L'oxygène du sang acquiert une puissance oxydante énergique comparable à celle de l'ozone à une température où l'oxygène ordinaire est inactif. En effet, l'essence de térébenthine à laquelle on ajoute quelques globules de sang artériel bleuit aussitôt la teinture de gaïac, comme cette même essence agitée à l'air au soleil. Le bioxyde d'hydrogène dissout l'acide pyrogallique sans se colorer, c'est-à-dire sans déterminer d'oxydation; mais si l'on ajoute à ce mélange du noir de platine ou des globules sanguins la coloration brune se développe aussitôt.

Le sang renferme, outre l'oxygène combiné aux globules, une petite proportion de ce gaz dissoute dans le sérum.

Acide carbonique. — L'acide carbonique n'est pas comme l'oxygène, combiné aux globules. M. Fernet a déterminé la quantité de ce gaz que les éléments du sérum (*l'eau, le carbonate, le phosphate de soude, le chlorure de sodium*) sont susceptibles d'absorber soit en le dissolvant, soit en s'y combinant, et il résulte de ces recherches que la quantité d'acide carbonique qu'on trouve dans le sang est sensiblement égale à celle que le sérum de ce sang doit absorber.

La quantité d'acide carbonique exhalée est moindre la nuit que le jour, parce que, les organes ne fonctionnant pas, l'oxydation est beaucoup moins forte.

L'acide carbonique ne provient pas de l'atmosphère, car les gaz exhalés en contiennent plus que l'air, et de plus on voit sa proportion, faible dans le sang artériel, s'accroître au fur et à mesure que ce liquide traverse les organes où la combustion a lieu. Ce gaz est donc formé dans le corps, et il en est rejeté comme inutile, nuisible.

M. Bert a récemment établi par le dosage de l'acide carbonique dans le sang :

1° Que même le sang veineux n'est pas saturé d'acide carbonique ;

2° Que la sortie de cet acide pendant la respiration exige une dissociation des sels surcarbonatés du sang ;

3° Que ces sels ne sont pas saturés d'acide carbonique, ni dans le sang, ni dans les tissus ;

4° Que la vie des éléments anatomiques ne peut continuer qu'en présence d'acide carbonique combiné, car si les alcalis sont saturés et que de l'acide carbonique entre en dissolution, il amène rapidement la mort.

Azote. — L'azote forme tout au plus un dixième des gaz du sang. Ce liquide en contient 2 à 3 pour 100, et cependant le sérum n'en dissout que 1 pour 100 : par conséquent il y a pour ce gaz une action particulière, non expliquée encore.

En résumé, les vésicules du poumon se comportent comme une membrane poreuse, et cet organe doit être envisagé comme un organe d'échange pour les corps gazeux.

Le sang qui a pris au poumon la teinte vermeille la conserve jusqu'à son entrée dans les capillaires généraux. Quand il s'en échappe il est devenu brun, et au lieu de contenir de l'oxygène il renferme de l'acide carbonique. Par conséquent, c'est dans cette traversée que la combustion a eu lieu. Cette combustion a-t-elle lieu dans les capillaires eux-mêmes, ou bien l'oxygène traverse-t-il leurs parois si dialysables, et pénètre-t-il dans la profondeur des tissus d'où s'échapperait le gaz carbonique. On incline vers cette dernière hypothèse ; il y aurait dans le centre des organes un échange de gaz comme dans les poumons, et l'oxygène venu de l'air s'infiltrerait dans les parties les plus profondes du corps des animaux pour y produire l'oxydation dans les tissus eux-mêmes (378).

376. **Variations dans les gaz expirés suivant les états pathologiques.** — On n'a que peu de renseignements sur ce point. Suivant MM. Hervier et Saint-Lager, la proportion d'acide carbonique décroît dans toutes les maladies où la respiration est entravée, comme dans la phtisie pulmonaire, la pneumonie, la pleurésie, la péricardie, les fièvres éruptives et les affections typhoïdes.

Dans le diabète, la chlorose, l'anémie et dans les maladies où il n'existe pas d'état fébrile, les variations dans la proportion de gaz carbonique sont peu sensibles. Dans les phlegmasies, l'acide carbonique augmente d'une façon notable.

Rayer, puis Doyère ont constaté que l'air expiré par les cholériques contient plus d'oxygène et moins de gaz carbonique que l'air expiré normalement.

Le malade a succombé toutes les fois que la proportion d'oxygène absorbé a été moindre que 1,75 et que l'acide carbonique exhalé n'a pas atteint 1,45 pour 100. La quantité d'oxygène absorbé est toujours plus forte que celle d'acide carbonique exhalé.

OPINIONS NOUVELLES SUR LA RESPIRATION.

Cl. Bernard a dit dans ses leçons :

« La théorie de la combustion directe, qui a déterminé un si grand progrès quand son illustre fondateur l'a introduite dans la science, n'a cependant pas été confirmée par les études physiologiques. La combustion n'est pas directe dans les organismes et la production d'acide carbonique est le résultat d'une véritable destruction organique, d'un dédoublement analogue à ceux que produisent les fermentations. Ces fermentations sont d'ailleurs l'équivalent dynamique des combustions; elles remplissent le même but, en ce sens qu'elles engendrent de la chaleur et sont par conséquent une source de l'énergie qui est nécessaire à la vie. »

M. Pasteur dit de son côté :

« Je suis très porté à croire que l'oxygène n'agit pas seulement comme source d'oxygène qui s'absorbe et qui opère des combustions, mais qu'il donne aux cellules une activité, une jeunesse, si l'on peut se servir de cette expression, d'où elles tirent la faculté d'agir ensuite et aussitôt après, en dehors de l'influence de l'oxygène libre à la manière des cellules-ferments.

« L'oxygène porté par les globules du sang n'irait donc pas opérer par tout le corps des combustions, mais donner seulement aux cellules des organes une excitation, un état de vigueur et de santé propres à les faire fonctionner comme des cellules *anaérobies*, c'est-à-dire vivant en dehors de toute participation du gaz oxygène libre et provoquant des phénomènes de fermentation. Sans cesse dans le temps d'une inspiration et d'une expiration, l'oxygène communiquerait aux cellules l'activité dont il s'agit, suivie du fonctionnement de ces cellules, comme cellules-ferments. Les combustions directes seraient de peu d'importance, excepté peut-être dans l'état de croissance des individus, c'est-à-dire quand il y aurait multiplication des cellules.

« En résumé tous les êtres seraient le siége de fermentations d'une durée variable avec les conditions et la durée de la vie sans air, succédant à l'excitation donnée par l'oxygène. »

Cette théorie rend compte des faits les plus obscurs pour la théorie de la combustion directe.

a. Un muscle en activité produit un volume d'acide carbonique supérieur au volume d'oxygène absorbé dans le même temps. La consommation d'oxygène n'est donc pas en rapport exact avec la production d'acide carbonique. Pour la théorie

nouvelle, ce fait n'a rien que de naturel, puisque l'acide carbonique produit résulte d'actes de fermentation qui n'ont aucune relation nécessaire avec la quantité de gaz oxygène absorbée et fixée.

b. On sait que dans des gaz inertes, dans l'hydrogène, l'azote, l'acide carbonique, le muscle peut se contracter, et qu'il produit alors de l'acide carbonique. Ce fait est une conséquence obligée de la prolongation de la vie des cellules dans leur état anaérobie, sous l'influence de l'excitation qu'elles ont reçue antérieurement du contact du gaz oxygène apporté par les globules du sang. Il est inexplicable dans les théories des combustions respiratoires.

c. Les muscles ont, après la mort et dans l'asphyxie, une réaction acide. On le comprend aisément si des actes de décomposition et de fermentation s'accomplissent et se prolongent au delà de la vie dans toutes les cellules fonctionnant comme cellules anaérobies.

d. On asphyxie un animal et l'on constate que, sur l'heure, sa température augmente, tandis qu'elle devrait diminuer aussitôt par la suppression des combustions, si la chaleur était la conséquence de ces combustions. Quoi de plus naturel que ce fait, au contraire, si l'on considère que le corps de l'animal asphyxié est livré, sans travail musculaire quelconque, à des phénomènes de fermentation qui dégagent de la chaleur?

e. La fièvre elle-même, dont l'explication est si difficile aujourd'hui, ne sera-t-elle pas envisagée dans l'avenir comme un des effets d'un trouble survenu dans le fonctionnement des cellules anaérobies du corps, d'où résulterait une exaltation des fermentations qu'elles provoquent?

NUTRITION.

377. En résumé, l'animal ne vit qu'à la condition de s'alimenter et de respirer, c'est-à-dire d'ingérer des matières qui sont digérées, absorbées, transportées au sang, puis soumises dans ce liquide à l'action de l'oxygène.

Les aliments entraînés par le sang dans les divers organes déterminent deux actions différentes. Une partie est brûlée, comme du charbon brûle dans un foyer, pour produire de la chaleur et de la force. Le reste s'organise pour former la chair et les tissus, car un animal, même considéré à l'état adulte et à une époque où son poids ne varie pas, fixe de la matière dans

proportion équiva-

OPINIONS NOUVELLES SUR

Cl. Bernard a dit dans ses
« La théorie de la combus
grand progrès quand son
science, n'a cependant
logiques. La combu
et la production
table destructi
ceux que pr
d'ailleurs
plissent
leur e
ces

...JIR MUSCULAIRE.

intimement liées l'une à l'autre
animaux et même celle des végétaux
ment celle du milieu dans lequel ces êtres
animaux à température propre (*animaux à*
cette température est très différente de celle du
elle varie avec les espèces. Elle est chez l'homme très
de 37°, quel que soit le climat sous lequel il vit. Les
points de température extrême entre lesquels l'homme
peut vivre sont très éloignés. Lui seul possède la faculté de
pouvoir vivre sous les latitudes les plus diverses, dans les climats les plus opposés, et à des hauteurs si variables que la pression atmosphérique y soit près de la moitié de ce qu'elle est au niveau de la mer.

Les différentes parties du corps ne sont pas à la même température. Le refroidissement que les points extérieurs reçoivent du milieu ambiant abaisse leur température à 4 ou 5 degrés au-dessous de celle des parties internes. Les muscles sont plus chauds de 1°,5 à 2° que le tissu cellulaire.

C'est le sang qui, en parcourant le corps, équilibre la chaleur dégagée dans les divers organes. L'échange gazeux produit aux poumons abaisse un peu sa température, et celle des cavités gauches comparées aux cavités droites. Le sang veineux est un peu moins chaud dans les membres que le sang artériel, mais ce fait tient à la position externe de ces vaisseaux.

Les conditions qui font varier l'activité de la respiration, c'est-à-dire l'absorption de l'oxygène, amènent une variation correspondante et de même sens dans la chaleur animale. La température du corps est moindre chez le petit enfant et chez le vieillard que dans l'homme adulte, et nous avons vu que le phénomène respiratoire diminue d'énergie aux points extrêmes de la vie.

S'il se produit immédiatement après le repas un refroidissement momentané, il faut l'attribuer à ce que le sang se porte dans les muscles de l'appareil digestif qui fonctionnent avec énergie en ce moment.

vient cette chaleur? Elle remplit deux offices, comme
l'une machine ordinaire. Une partie de cette cha-
la machine animale, l'autre se change en mouve-
qui produit, soit un travail extérieur (*marche,*
de la tête, etc.), soit un travail intérieur (*di-*
etc.). De sorte que la chaleur observée est
.ence entre la chaleur produite et la chaleur
.nsformée en travail. Or, comme on connaît l'équi-
.mécanique de la chaleur, c'est-à-dire la quantité de tra-
.il que peut accomplir une dose de chaleur, la chaleur produite est mesurable.

Si le muscle se contracte sans produire d'effet mécanique, la chaleur développée sera plus forte, puisqu'il n'y a que la chaleur, non utilisée sous forme de travail, qui ne disparaisse pas. Mais alors même que le pouvoir musculaire produit un effet mécanique extérieur, il y a production de chaleur à l'intérieur du corps. L'expérience a montré que quand un muscle travaille, se contracte, la quantité d'oxygène consommée est plus forte que s'il est en repos : ainsi 100 volumes de sang, sortant d'un muscle en travail, au lieu de donner 6 volumes d'oxygène, n'en ont fourni que 2 volumes.

La mesure de l'acide carbonique exhalé ne peut pas être considérée comme la mesure des oxydations produites dans l'organisme. Tout mouvement, toute action chimique, tout passage des aliments solides à l'état liquide dans le sang, tout frottement des liquides dans le corps sont des actions qui produisent une élévation ou un abaissement de température. Par conséquent, il y a des gains et des pertes incessantes de chaleur, et on n'observe, en résumé, que la résultante de ces différentes actions, dont la complexité est extrême.

En outre, l'acide carbonique n'est pas le seul produit d'oxydation; il se forme de l'eau et des matières diverses (*urée, acide urique,* etc.) qui s'échappent dans les diverses excrétions. Enfin, tout l'oxygène qui joue le rôle de comburant ne vient pas de l'air, une partie notable provient de l'oxygène des aliments eux-mêmes, et la chaleur dégagée alors est bien différente.

Les résultats suivants démontrent que ce n'est pas l'oxydation directe des muscles qui produit la chaleur et le mouvement, mais que c'est l'oxydation des aliments passés dans le sang. Un homme possède environ $7^{k},5$ de muscles, envisagés à l'état sec. D'après M. Meyer ils seraient complètement oxydés

en 80 jours s'ils servaient à produire du travail mécanique. Il est rationnel d'envisager les muscles comme des instruments de transformation de la chaleur en mouvement. Nous ne pouvons que donner les conclusions du travail de M. Frankland.

1° Le muscle est une machine destinée à convertir l'énergie potentielle en force mécanique.

2° La force mécanique des muscles provient principalement, sinon entièrement, de l'oxydation des substances contenues dans le sang ou déposés autour des fibres musculaires et non pas de l'oxydation des muscles eux-mêmes.

3° Dans l'homme, les principales substances employées à la production du pouvoir musculaire sont non azotées; mais les substances azotées peuvent aussi être employées au même objet, et de là suit la grande augmentation de l'évolution de l'azote sous l'influence d'une nourriture animale, même sans aucune augmentation de travail musculaire.

4° Comme toutes les autres parties du corps, les muscles se renouvellent constamment; mais ce renouvellement n'est pas perceptiblement plus rapide pendant une grande activité musculaire que pendant un repos comparatif.

5° Après une quantité suffisante dans les aliments de substances albuminées afin de pourvoir au renouvellement des tissus, les meilleurs aliments pour la production du travail interne et externe sont les substances non azotées, telles que : huile, graisse, sucre, amidon, gomme, etc.

6° Les parties non azotées des aliments qui pénètrent dans le sang transforment toute leur énergie potentielle en énergie effective; les substances azotées, au contraire, quittent le corps avec une partie (*un septième*) de leur énergie potentielle.

7° La transformation de l'énergie potentielle en pouvoir musculaire est nécessairement accompagnée de production de chaleur à l'intérienr du corps, même quand le pouvoir musculaire s'exerce au dehors. C'est là sans doute la principale et probablement la seule source de la chaleur animale.

MM. Fick et Wislicenus, dans une ascension faite au Faulhorn en 1865, ont déterminé la dose de travail produite par leurs muscles, et la quantité de matière musculaire oxydée pour produire ce travail. — Cette dernière mesure a été faite en déterminant les matières azotées de l'urine émise et en les ramenant à l'état d'urée, et en s'appuyant sur ce fait constaté par M. Frankland que 1 gr. de muscle desséché, transformé en · produit en 4368 calories. Ils sont arrivés à ce résultat :

que le travail accompli a été environ deux fois plus grand que celui qui pouvait être engendré par la combustion de la matière des muscles transformée en urée.

379. **Variations dans la chaleur animale.** — La chaleur animale éprouve des variations notables dans les états pathologiques. Les fièvres ont été caractérisées, depuis les temps les plus reculés, comme produisant une élévation de température très sensible. Dans les fièvres intermittentes la température s'élève à 40°, 42° même. La sensation de froid est produite d'ordinaire par une action nerveuse. Dans la fièvre typhoïde la température s'élève aussi à 40°, ou 42°, et même elle outrepasse ce point.

La température dépasse rarement 40° dans les érysipèles, la petite vérole, la rougeole, la scarlatine, même à l'époque où l'éruption est à son maximum. Dans les phlegmasies, et notamment dans le rhumatisme articulaire aigu et la pneumonie, la chaleur dépasse quelquefois 40°.

On connaît peu d'états pathologiques où la température s'abaisse : le choléra est de ce nombre.

Dans la méningite et dans les maladies qui attaquent les centres nerveux on observe des variations rapides et non déterminées dans la température.

TRANSFORMATIONS DES ALIMENTS DANS LE CORPS.

Nous savons qu'il y a trois classes d'aliments : les matières albuminoïdes, les féculents, et les graisses.

380. **Transformations des matières protéiques.** — On avait admis que les matières albuminoïdes ne sont pas modifiées dans le corps, qu'elles sont simplement fixées dans les tissus et qu'elles n'interviennent en rien dans le phénomène respiratoire. Le nom d'aliments *plastiques*, donné à ces corps, peint parfaitement cette manière de voir. D'autre part, on pensait que les corps gras et féculents ont pour rôle unique de produire le phénomène respiratoire : de là le nom d'aliments *respiratoires* sous lequel on les désigne. Nous avons déjà fait observer que cette opinion est trop exclusive; l'acide carbonique et l'eau sont les produits principaux, mais non pas les produits uniques exhalés. Il s'en forme d'autres, l'urée, l'acide urique, et ces substances sont azotées; il s'échappe même dans le gaz exhalé par les poumons une certaine quantité d'azote libre. Il est un fait certain, c'est que la trame des tissus ani-

maux est azotée ; mais il est non moins certain que divers tissus sont remplis de matières ternaires, tels sont : les graisses du tissu adipeux, la matière glycogène.

Les matières albuminoïdes éprouvent dans le sang, puis dans les organes eux-mêmes où le sang les transporte, de nombreuses métamorphoses produites le plus souvent par oxydation, et pour s'en convaincre il suffit d'énumérer les divers principes azotés que l'on trouve dans l'organisme. Voici les principaux :

Urine	Urée	$C^2H^4Az^2O^2$.
	Acide urique	$C^{10}H^4Az^4O^6$.
	— hippurique	$C^{18}H^9Az^4O^6$.
	Cystine	$C^6H^6AzS^2O^4$.
	Xanthine	
Sueur	Acide sudorique	
Foie	Acide taurocholique	$C^{52}H^{45}AzO^{14}S^2$.
	— glycocholique	$C^{52}H^{43}AzO^{12}$.
	Cholestérine	$C^{52}H^{44}O^2,2HO$.
Pancréas	Leucine	$C^{12}H^{13}AzO^4$.
	Tyrosine	
	Acide lactique	$C^6H^6O^6$.
Muscles	Créatine	$C^8H^8Az^3O^4$.
	Créatinine	$C^8H^7Az^3O^2$.
	Inosite	$C^{12}H^{12}O^{12}$.
	Acide inosique	$C^{10}H^8Az^2O^{12}$.
	Sarkosine	$C^6H^7AzO^4$.
	Sarkine	
Tissu des os	Osséine	

381. **Transformations des aliments féculents.** — Les matières féculentes se trouvent en petite quantité dans les tissus de l'organisme; fait assez naturel chez les carnivores, mais très surprenant chez les herbivores, et qui prouve que les féculents sont surtout les aliments respiratoires et qu'ils se brûlent très facilement. La majeure partie des féculents est transformée en acide carbonique et en eau. Une autre portion est changée en graisses, et le reste, fraction minime d'ailleurs, est fixé dans certains tissus.

382. **Glucose dans le foie.** — L'existence des matières amyloïdes dans les tissus animaux se rattache à une découverte célèbre faite, en 1849, par un illustre physiologiste, Claude Ber-

nard, découverte que nous allons résumer, ainsi que les travaux dont elle a été l'origine.

Si l'on soumet un animal carnivore à une diète prolongée on trouve du sucre dans le tissu hépatique. La proportion de sucre trouvée dans le foie des carnivores, ou des animaux nourris exclusivement à la viande, est sensiblement aussi forte que dans le foie des herbivores ou des animaux nourris de matières féculentes ou sucrées. Donc la production du sucre ne dépend pas de l'existence des substances amidonnées et sucrées dans les aliments.

On pouvait objecter à ces expériences que le sang arrivant au foie peut y laisser du sucre et que le foie ne fait que le retenir et l'accumuler. Cl. Bernard répondit à ces suppositions par une expérience aussi surprenante que concluante. Si l'on tue un chien, qu'on lui enlève le foie, puis, qu'ayant lavé cet organe de façon à dissoudre tout le sucre, on l'abandonne à l'air pendant une journée, on y trouve une proportion très forte de sucre.

Si, enfin, on analyse le sang dans la veine porte, avant son arrivée dans le foie, et qu'on analyse le sang sortant de cet organe dans les veines sushépatiques, on observe une augmentation considérable dans la dose du sucre. Pour retirer le sucre du foie, on le coupe en menus fragments qu'on épuise par de l'eau bouillante, ou même par de l'eau froide. On décolore le liquide au noir animal, on l'évapore au bain-marie presque à sec, et on traite le résidu par de l'alcool. La solution alcoolique fournit le glucose par évaporation.

Cl. Bernard a trouvé 23^{gr},27 de sucre dans le foie d'un supplicié de 43 ans pesant 1300^{gr}, et 25^{gr},70 dans celui d'un autre supplicié, âgé de 22 ans, dont le foie pesait 1200^{gr}.

383. **Matière glycogène.** — Le sucre est produit dans les tissus hépatiques par une matière ternaire, sorte d'amidon animal, désignée sous le nom de *glycogène*, qu'on a trouvée aussi sur la face interne de la membrane amniotique des ruminants, entre le placenta maternel et le placenta fœtal des rongeurs, dans les muscles et dans les poumons du fœtus et plus tard dans le foie, dans diverses parties du corps des crustacés, dans les articulés, dans les entozoaires.

Pour préparer le glycogène on coupe le foie d'un animal (*lapin, chien*) récemment sacrifié, en menus fragments et on les jette dans l'eau bouillante pour précipiter et détruire le ferment qui changerait l'amidon en glucose. On retire les frag-

ments, on les broie avec du noir animal, on fait bouillir la pulpe obtenue pendant une dizaine de minutes avec cinq fois son poids d'eau, on filtre et on épuise le résidu avec de la nouvelle eau. On obtient un liquide opalin dans lequel on précipite le glycogène par l'alcool.

Le glycogène est une poudre blanche, soluble dans l'eau, qu'elle rend laiteuse, et insoluble dans l'alcool. La solution dévie fortement à droite le plan de polarisation de la lumière. Elle offre la composition de l'amidon, $C^{12}H^{10}O^{10}$, elle se colore en violet-rouge par l'iode, elle est changée en pyroxam par l'acide nitrique fumant, et elle fournit de la dextrine et du glucose dans les mêmes circonstances que l'amidon végétal.

La transformation du glycogène en sucre s'opère au moyen d'un ferment analogue à la diastase, qu'on a trouvé dans le foie frais et même dans le sang.

D'après M. Pavy, la proportion de glycogène dans le foie varie avec l'alimentation; forte si la nourriture est végétale, elle est au contraire faible si la nourriture est animale.

	Quantité de glycogène dans le foie.	
Chien nourri de matières féculentes....	17,23	pour 100.
— viande..............	6,97	—
— — mêlée de sucre..	14,50	—

M. Rouget est arrivé à des résultats analogues. D'autre part, M. Sanson a annoncé qu'en donnant à des animaux une nourriture très féculente, on trouve de la dextrine dans le sang et même dans les muscles; par conséquent les muscles donnés comme aliment apporteraient directement des matières amyloïdes. D'ailleurs, il existe dans les muscles une matière sucrée, nommée l'*inosite*, $C^{12}H^{12}O^{12}$, et de l'acide lactique, substance qui s'obtient par la transformation des substances féculentes; par conséquent, une nourriture à la viande introduit dans l'organisme des principes amyloïdes.

Enfin, on trouve une matière amylacée dans les muscles des mammifères nouveau-nés et dans les muscles d'un membre soumis à un repos absolu pendant un certain temps. Dès lors tout porte à penser qu'il y a une matière amylacée qui intervient pour la formation du tissu musculaire, mais que cette matière disparaît dans les circonstances ordinaires et qu'*elle est* transformée en inosite et en acide lactique.

De ces faits et de l'existence du glycogène dans d'autres par-

ties de l'organisme que le foie, il résulte que le foie n'a pas absolument seul pour propriété de transformer l'amidon en sucre, mais qu'il la possède à un degré beaucoup plus élevé que tous les autres organes.

Le sucre, ainsi formé dans le foie, passe ensuite dans le sang et y disparaît, brûlé par l'oxygène, dans les conditions de santé; mais il peut arriver certaines circonstances naturelles ou artificielles qui diminuent ou accroissent la formation de ce sucre.

Si l'on pique la moelle au-dessous des nerfs phréniques, la circulation devient beaucoup plus faible dans la région abdominale, la température s'abaisse, et on ne trouve plus de sucre dans les veines hépatiques.

On voit, au contraire, le sucre augmenter dans le sang des veines sus-hépatiques lorsque l'on irrite les nerfs pneumogastriques, lorsque l'on pique un point spécial du plancher du quatrième ventricule, lorsque l'on injecte de l'essence de térébenthine, de l'éther ou du chloroforme dans la veine porte, ou simplement lorsqu'on inhale de fortes proportions de ces agents, et encore lorsqu'on produit un empoisonnement par le curare, par la strychnine, par la brucine.

385. **Transformation des matières grasses.** — Il a été établi par un grand nombre d'expérimentateurs, opérant sur des animaux très différents, que tous ne font pas qu'assimiler les corps gras des végétaux, mais encore qu'ils forment de la graisse dans leurs tissus. La graisse donnée seule comme nourriture amène l'inanition. Si l'on soumet des animaux à une alimentation variée, il y a beaucoup plus de graisse assimilée qu'il n'y en a dans la nourriture donnée; les corps gras mélangés aux autres aliments facilitent l'engraissement. Les matières amylacées et sucrées se transforment en substances grasses avec facilité; il n'est pas démontré, mais il est probable que les matières azotées peuvent être changées en graisses.

386. **Intervention des composés minéraux dans la nutrition.** — Le rôle des composés minéraux est à peine connu. Le *fer* existe dans les diverses parties du corps et notamment dans les globules du sang.

On trouve du *chlorure de sodium* dans la plupart des liquides animaux. Il doit être l'origine de l'acide chlorhydrique, du suc gastrique, de la soude qui est dans les sucs de l'intestin. Il s'oppose à la dissolution des globules du sang, du chyle, et de la lymphe, et tout porte à penser qu'il joue, comme les autres sels

d'ailleurs, un rôle important dans l'absorption des liquides par les diverses membranes.

Le *phosphate de soude* est susceptible de favoriser l'absorption de l'acide carbonique dans le sang, et, par suite, on admet qu'il joue un rôle actif dans la respiration.

Le *phosphate de chaux* se trouve dans la plupart des matières animales. Nous savons qu'il pénètre dans l'organisme, en dissolution dans les eaux, à la faveur de l'acide carbonique. Cette substance, ainsi que le carbonate de chaux, le phosphate de magnésie, la silice a pour effet de donner de la solidité à la charpente des animaux, car Chossat a constaté que les os de pigeons que l'on prive complètement de phosphate de chaux s'amincissent au point de se briser. Le phosphate de magnésie peut le remplacer absolument.

URINE.

387. Le rein est une glande formée d'une partie corticale rouge brun, et d'une partie médullaire fibreuse, pâle. La première est constituée par de longs tubes contournés; ce sont des canaux urinifères. Ils portent en certains points des renflements (*capsules* de *Bowman*) qui enveloppent des glomérules vasculaires (*glomérules de Malpighi*). Chaque glomérule reçoit une artériole de l'artère rénale. La matière médullaire est constituée par les canalicules urinifères droits et des conduits plus minces contournés en forme d'anse. Cet organe fonctionne sans interruption, mais son activité s'accroît considérablement pendant la digestion. Nous avons établi, dans l'étude des phénomènes respiratoires, qu'il se forme dans le sang de l'acide carbonique et de l'eau par l'action de l'oxygène de l'air sur les principes carbonés et hydrogénés des aliments, et que ces deux produits sont éliminés par les poumons et par la peau. Les principes azotés et salins des aliments, inhabiles à opérer la nutrition, ou devenus inutiles après avoir joué leur rôle dans l'économie, sont enlevés au sang par les reins et sont éliminés du corps par l'urine. Les reins sont donc des organes d'épuration, et l'urine un liquide excrémentitiel.

L'urine humaine à l'état normal est un liquide transparent, d'odeur spéciale, de teinte ambrée, dont la concentration et par suite la densité varient avec l'âge, le sexe, le poids, l'activité, la nourriture et l'état de la digestion. Cette sécrétion est beaucoup plus abondante, à proportion, chez l'enfant que chez

l'homme, mais aussi l'urine des enfants est plus riche en eau, plus pâle et moins dense que celle de l'homme.

La densité oscille généralement entre 1,014 et 1,028; cette densité s'accroît pendant l'été, mais la quantité émise est moindre; elle peut s'élever à 1,030.

La proportion d'urine varie dans de grandes limites. La quantité qui est émise dépasse à peu près de 1/10 à 1/20 la proportion du liquide ingéré, mais il faut tenir compte de la transpiration qui peut varier beaucoup.

Elle est plus forte l'hiver que l'été, dans les pays froids que dans les pays chauds.

Certaines substances, l'alcool, la digitale, la scille, la caféine, etc., le nitre, l'augmentent; les sels de fer, de cuivre la retardent, les cantharides la diminuent considérablement.

M. Yvon, qui fait une grande quantité d'analyses d'urine, lui donne la composition moyenne suivante :

	Par litre.	Par 24 heures.
Éléments organiques.........	26 à 27 gr.	36 à 38 gr.
— minéraux...........	8,5 à 10	12 à 14
Total des substances dissoutes.	34 à 37	48 à 52

ÉLÉMENTS ORGANIQUES.

Urée.............	homme.	18 à 24 gr.	25 à 38 gr.
	femme..	16 à 20	20 à 32
Acide urique................		0,30 à 0,40	0,50 à 0,70
— hippurique...........		0,20 à 0,25	0,30 à 0,40
Créatine, créatinine.........		0,40 à 0,80	0,60 à 1,20

ÉLÉMENTS MINÉRAUX.

Acide chlorhydrique (chlore)..	4 à 5 gr.	6 à 8 gr.
Chlorure de sodium..........	6,6 à 8	10 à 12
Acide sulfurique............	2	3
— phosphorique.........	1,66	2,50
Chaux......................	0,20 à 0,30	0,35 à 0,45
Magnésie..................	0,10 à 0.13	0,15 à 0,20

Cette proportion est très variable avec le régime notamment.

INFLUENCE DU RÉGIME ALIMENTAIRE SUR LA COMPOSITION DE L'URINE.

NATURE du régime alimentaire.	RÉSIDU de l'urine.	URÉE.	ACIDE urique.	ACIDE lactique et lactates.	Matières extractives.
Régime mêlé.........	67,82	32,498	1,183	2,725	10,489
Régime animal.......	87,44	53,198	1,478	2,167	5,196
Régime végétal.......	59,24	22,481	1,021	2,669	16,499
Régime non azoté.....	41,68	14,408	0,735	5,276	11,854

L'urine du Français paraît contenir généralement moins d'urée et de principes solides que celle de l'Anglais et de l'Allemand.

L'urine humaine est acide dans l'état normal. Cette acidité provient de l'action de l'acide urique et des autres acides de l'urine sur les phosphates alcalins. Ces acides leur enlèvent une partie de l'alcali, et il résulte des phosphates acides. De l'acide urique ou hippurique peut même se trouver en excès dans l'urine.

La quantité d'acide libre évacuée en vingt-quatre heures représente 2gr à 2gr,5 d'acide oxalique.

La réaction de l'urine résulte de l'alimentation. En effet, cette sécrétion chez les herbivores est alcaline parce que les aliments, étant très carbonés, donnent, avec les bases qui sont dans ce liquide, des bicarbonates; mais on peut rendre acide l'urine d'un herbivore en le soumettant à un régime animal. Les urines des herbivores sont troubles, elles contiennent de l'urée, de l'acide hippurique, peu de phosphates; elles ne renferment pas d'acide urique.

Inversement l'urine des carnivores est acide et claire. On la rend alcaline et trouble en soumettant les carnivores à un régime végétal.

L'urine des carnivores est plus riche en urée et en acide urique que celle de l'homme et des herbivores; l'acide hippurique y fait défaut.

Des exercices violents, la fatigue, les excès rendent l'urine humaine alcaline. Ce fait est dû à ce que la combustion, devenue plus active dans ces circonstances, transforme l'acide urique en urée, et que ce corps n'a pas, comme l'acide urique,

la faculté d'enlever aux phosphates l'excès d'alcali qu'ils renferment.

L'urine au sortir du corps ne tarde pas à déposer des flocons de mucus; souvent il se dépose des urates, dans les cas de fièvres notamment. Bientôt son acidité s'exalte par suite d'une formation plus abondante d'acide urique; on voit souvent cet acide se déposer en prismes rhomboïdaux. Il se forme aussi d'autres acides et notamment de l'acide acétique et de l'acide lactique. Bientôt l'urine perd son acidité et devient franchement alcaline, par suite de la formation d'une forte proportion de carbonate d'ammoniaque. Ce sel est produit aux dépens de l'urée :

$$C^2O^2Az^2H^4 + 2(H^2O^2) = 2(CO^2,AzH^4O).$$

A ce moment la couleur s'affaiblit, et souvent l'acide urique précipité disparaît et est remplacé par du phosphate ammoniaco-magnésien en prismes incolores.

PRINCIPES CONTENUS NORMALEMENT DANS L'URINE.

387 *bis*. **Urée.** — L'urée est le principe solide le plus abondant de l'urine. La sécrétion urinaire chez l'homme produit environ 15gr à 25gr d'urée par litre. La proportion chez la femme est un peu plus faible. Nous avons vu plus haut la grande influence du régime sur sa production (387).

Lorsque la sécrétion urinaire devient plus considérable, serait-ce même à la suite d'ingestions abondantes d'eau pure, la quantité d'urée produite augmente. Elle s'accroît aussi lorsque le corps est soumis à des exercices fréquents, lorsqu'il y a beaucoup de travail physique.

Il n'y a qu'une très petite quantité d'urée dans le sang; elle devient plus forte lorsque les reins fonctionnent mal. L'urée ne se forme pas dans les reins, car MM. Dumas et Prévost, dans une expérience à juste titre célèbre, ont constaté en 1823 que le sang des animaux auxquels on a fait l'ablation de ces organes contient de l'urée.

Ce fait a été confirmé par MM. C. Bernard et Barreswil, qui ont constaté, de plus, qu'après l'ablation des reins la sécrétion gastrique et les sécrétions intestinales augmentent et se produisent d'une façon continue, comme l'urine. Le suc gastrique reste acide, mais il contient de l'ammoniaque. Au moment où l'animal s'affaiblit, l'urée se montre alors en quantité très notable dans le sang.

M. Picart, M. Meissner ont obtenu les mêmes résultats, qui ont été niés par MM. Oppler, Perls, Zalesky. La question a été reprise par M. Grehant, qui s'est attaché à doser l'urée avec les plus grands soins, et il a parfaitement reconnu que l'urée s'accumule dans le sang par suite de la néphrotomie.

100 gr. de sang artériel contiennent :

	Urée.
Avant la néphrotomie..............	0gr,088
Trois heures quarante minutes après.	0gr,093
Vingt et une heures après..........	0gr,252
Vingt-sept heures après............	0gr,276

L'urée croît donc aussitôt après l'opération, et l'accumulation a lieu d'une manière continue et proportionnellement au temps.

La ligature des uretères rend le rein tout à fait inactif, car le sang qui sort de cet organe contient la même quantité d'urée qu'à son entrée. Or, après la ligature des uretères comme après la néphrotomie, l'urée s'accumule dans le sang.

La quantité d'urée excrétée par l'homme représente la grande majorité des aliments azotés qui ont cessé d'être assimilables, car les excréments en contiennent fort peu. L'urine est donc la voie d'élimination de l'azote, et l'urée en est à peu près seule l'agent.

C'est pourquoi nous insisterons sur le dosage de l'urée, parce qu'en nous donnant des indications sur l'élimination de l'azote de l'organisme, il nous éclaire sur la manière dont s'opère la nutrition.

Elle ne se produit pas dans les muscles, mais dans le sang; en effet, la créatine se transforme facilement en urée au dehors de l'organisme : or, malgré la quantité notable de créatine qui existe dans les muscles on ne rencontre pas d'urée dans la chair musculaire. Au contraire, il suffit de prendre parmi ses aliments de la créatine, de la gélatine ou des matières analogues pour voir l'urée se former en plus grande abondance dans l'urine. Il est donc rationnel d'admettre que ces substances ont été brûlées dans le sang et que leur azote s'est éliminé à l'état d'urée.

Acides urique, hippurique; matières colorantes. — La sécrétion urinaire produit chaque jour de 0gr,30 à 0gr,80 d'acide urique. On obtient approximativement le nombre de centigr. d'acide urique contenus dans un litre d'urine en multipliant par 2 les deux derniers chiffres qui expriment sa densité.

Il croît pendant la digestion, il diminue lorsque le corps se fatigue, et alors il est transformé en urée. En général, il se développe toutes les fois que l'oxydation est entravée par la circulation, et une augmentation dans l'acide urique correspond à une diminution dans l'urée. Cet acide abonde dans l'urine des goutteux.

L'acide urique, l'urate d'ammoniaque et l'urate de soude se déposent souvent dans l'urine quelques heures après son émission.

L'acide hippurique se rencontre en petite quantité dans l'urine humaine. Il augmente avec une nourriture végétale, dans le diabète et dans certaines autres maladies. Il se forme dès qu'on ingère un composé benzoïque. L'acide lactique ne s'y produit que lorsque la digestion et la respiration éprouvent des altérations. Il apparaît dans les fièvres et toutes les fois que la digestion et la circulation sont entravées.

Il existe de la créatinine et peut être de la créatine dans l'urine.

Un adulte perd dans la sécrétion urinaire par vingt-quatre heures environ 1gr, 16 de créatinine.

Suivant Schunck elle contient toujours de l'*indican*. On donne ce nom à une matière non encore obtenue à l'état cristallin, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui a pour caractère essentiel de se décomposer dans diverses circonstances et notamment en présence de l'acide chlorhydrique concentré, pour donner, en fixant de l'eau, de l'indigo de *l'indirubine* ou *urrhobine* (matière rouge) et une matière sucrée l'indiglucine :

Cette théorie n'est pas certaine; d'après M. Baumann il ne se forme pas de sucre dans ce dédoublement. D'après M. Jaffé l'indican provient de l'indol qui se forme par la décomposition des matières albumineuses. Un chien nourri avec des doses exagérées de viande pourrait fournir jusqu'à 15 milligrammes d'indigo par jour.

La transformation de l'indican en indigo ne s'observe que dans certaines urines putréfiées, et seulement lorsque l'air intervient parce que l'indigo se réduit très facilement. Les urines ont alors un reflet bleu, violet ou rouge.

On appelle *uvoérythrine* un pigment rosé qui se dépose sur les urates.

387 *ter*. **Corps gras, sels, gaz de l'urine.** — On trouve des matières grasses dans l'urine, mais leur proportion est très faible.

La quantité de principes minéraux rejetés par l'urine est con-

sidérable : elle est de 15 gr. environ par vingt-quatre heures, c'est-à-dire environ 1 pour 100; cette quantité peut monter à 25 gr. descendre à 8 gr. Elle est plus faible chez les femmes et surtout chez les enfants.

Parmi ces matières solides sont des phosphates, phosphate de soude, phosphate de chaux et de magnésie. La quantité d'acide phosphorique éliminée par l'urine oscille entre 3gr et 5gr par vingt-quatre heures. Cet acide augmente pendant la digestion, il décroit durant la nuit. Il diminue chez les femmes pendant la grossesse, et le huitième mois il y en a si peu qu'on y trouve à peine ses réactions ainsi que celles de la chaux.

L'urine renferme toujours des chlorures alcalins et surtout du chlorure de sodium. Leur dose augmente quand on en ingère davantage, mais tout ne s'élimine pas par cette voie. La proportion de chlore augmente quelques heures après le repas, elle est au minimum pendant la nuit. L'exercice en accroît la production. Le poids de chlore évacué en vingt-quatre heures est de 10gr environ. Quand on supprime le sel de l'alimentation la dose diminue dans l'urine et se fixe à 2 ou 3gr par jour qui proviennent des tissus, et il en résulte un affaiblissement rapide. On trouve des sulfates dans la sécrétion urinaire, la quantité s'élève pendant la digestion; elle est de 2gr moyennement en vingt-quatre heures.

Les gaz de l'urine sont l'oxygène, l'azote et l'acide carbonique. Une moyenne de quinze expériences a donné à M. Morin, par litre d'urine fraîche :

Oxygène................	0cc.,65
Azote....................	7cc.,77
Acide carbonique.........	15cc.,96

Ces nombres sont trop faibles, parce que la méthode d'extraction des gaz employée était celle de Magnus (367).

La marche augmente la dose d'acide carbonque :

	Acide carbonique.	Azote.	Oxygène.
Urine pendant le repos.....	11,877	7,494	0,493
— la marche...	22,880	8,204	0,466

Il n'est pas absolument démontré qu'il y ait du glucose normal dans l'urine.

URINES DIVERSES.

Nous venons de faire connaître la nature de l'urine des mammifères. Celle des ophidiens est solide, et composée surtout d'acide urique; celle des batraciens est liquide, elle renferme peu d'urée. L'urine et les excréments des oiseaux et des poissons contiennent surtout des urates acides; il s'y trouve des phosphates terreux et un peu d'urée.

ÉTATS PATHOLOGIQUES.

388. Il peut se former dans l'urine divers corps anormaux qui sont un indice des maladies et dont le dosage permet de suivre la marche.

Certaines maladies sont manifestées par des variations anormales dans la quantité des principes normaux.

Polyurie. La *polydipsie* est une affection ordinairement sans gravité où de l'eau pure se sépare en abondance. On cherche même à l'entretenir dans les cas d'hydropisie.

Il ne faut pas confondre cette affection avec la polyurie accompagnée d'azoturie, c'est-à-dire d'élimination considérable d'éléments azotés, d'urée surtout. On a vu des cas où l'urine enlevait par 24 h. jusqu'à 60, 100, 130 gr. d'urée.

Il y a aussi polyurie dans le cas du diabète sucré.

La quantité de sucre est très variable. Elle atteint, exceptionnellement, 500 ou 1000 gr. par 24 heures (391).

L'acide urique diminue ou disparaît dans l'urine des diabétiques.

ANALYSES D'URINE DIABÉTIQUES PAR MM. SIMON ET BOUCHARDAT.

	SIMON.		BOUCHARDAT.
	I.	II.	I.
Densité	1,018	1,016	»
Eau	957,00	960,00	837,58
Matières solides	43,00	40,00	162,42
Urée	traces	7,99	8,27
Acide urique	traces	traces	traces
Sucre	39,80	25,00	134,42
Extrait alcoolique, — aqueux, Sels	2,10	6,50	5,27
Phosphates et mucus	0,52	0,80	0,24
Albumine	traces	traces	traces
Oxyde de fer	»	»	0,14

Claude Bernard a montré que l'on pouvait produire le diabète artificiellement en faisant une blessure au quatrième ventricule. L'empoisonnement lent avec le curare, l'action lente de la strychnine sur des grenouilles, la destruction de la moelle épinière chez les grenouilles, etc., produisent le diabète. Le diabète artificiel dépend du foie, car cet état ne peut jamais être obtenu chez une grenouille à laquelle on a enlevé cet organe. M. Saïkowsky a montré que si on arrête la formation de la matière glycogène dans le foie d'un lapin, résultat que l'on atteint facilement par l'action lente des arséniates, cet animal ne peut devenir diabétique ni par le curare ni par la piqûre du quatrième ventricule.

Albuminurie. — L'albumine peut se trouver dans l'urine, soit parce que ce corps est sécrété par les reins, soit parce que l'urine est mélangée à du sang, du pus.

L'urine albumineuse est pâle, acide, opaline, d'une densité souvent inférieure à la densité normale. On en a trouvé jusqu'à 20,28 et même 35 grammes en vingt-quatre heures. L'urine albumineuse, examinée au microscope, présente de nombreuses matières solides : des globules du sang, des corps gras, de l'épithélium des muqueuses, des débris plus ou moins en lambeaux des tubes de Bellini qui sont très caractéristiques de ce genre d'affections, enfin des cylindres contournés sur eux-mêmes d'une substance albumineuse et même quelquefois de la fibrine.

L'albumine augmente après les repas; elle est à son minimum durant la nuit. Elle s'accroît par une alimentation avec des substances azotées.

D'après Lehmann, cette albumine serait à deux états : une partie serait une des variétés d'albumine (365) (métaglobuline, paraglobuline) précipitables par l'acide carbonique. L'autre resterait dans la liqueur après le passage de l'acide carbonique, et serait précipitable par les autres acides.

Anémie, chlorose. — L'urine est pâle et à peine acide chez les anémiques elle devient même alcaline quelquefois. Elle est riche en sels, pauvre en principes organiques.

L'urine des chlorotiques renferme une certaine quantité de fer. On y reconnaît facilement ce métal à l'aide du prussiate jaune de potasse.

Maladies des organes génito-urinaires. — La fibrine et les globules du sang apparaissent dans l'urine pendant les inflammations des organes génitaux et urinaires. Dans le



dans la paralysie de la vessie la sécrétion urinaire urate d'ammoniaque. L'urine se décompose dans rsonnes atteintes de catarrhe à la vessie; on y des, des vibrions et des mycodermes.

ve en petite quantité dans l'urine normale vessie et dans diverses maladies des or- le mucus croît en quantités assez con- ure l'urine trouble ou laiteuse.

u pus dans l'urine lorsqu'il s'établit des suppura- s les membranes génito-urinaires, dans les reins, ou qu'un abcès se déclare dans ces régions.

Maladies de foie. — L'urine des ictériques renferme les acides et les matières colorantes de la bile. Ces acides passent aussi dans l'urine pendant les pneumonies. La bile s'y trouve souvent elle-même, et alors l'éther bouillant, agité avec l'urine, prend une couleur jaune verdâtre.

La sécrétion urinaire diminue ou disparaît pendant le choléra.

Autres états. — La sécrétion urinaire diminue considérablement dans les fièvres, elle est plus colorée et plus dense que l'urine normale. Son acidité croît parce que l'acide urique se forme en plus grande abondance, et qu'il s'y développe de l'acide lactique. Les matières extractives augmentent; les sels et le chlorure de sodium diminuent.

La quantité d'urée et surtout d'acide urique croît dans les maladies aiguës et fébriles, fièvres intermittentes, éruptives, typhoïde, rhumatismes, pneumonie; on a vu l'urée s'élever jusqu'à 60 gr.

La proportion d'urée s'élève dans les fièvres intermittentes surtout pendant les accès.

L'urine des phtisiques est plus riche en acide urique que l'urine normale; on y observe des substances graisseuses.

L'urée diminue pendant les affections nerveuses dans l'hydropisie, et dans les maladies chroniques, parce que l'activité du travail organique se ralentit.

Dans la fièvre scarlatine et dans la petite vérole l'urine contient de l'ammoniaque, quoiqu'elle garde sa réaction acide.

On rencontre dans l'urine des cellules épithéliales, lorsque les pellicules se détachent dans les érysipèles, dans la scarlatine, et dans diverses affections urinaires.

La proportion de phosphates s'élève dans les affections nerveuses. La quantité de chlore décroît surtout dans les pneumonies, dans les diarrhées rebelles, pendant le choléra.

On trouve du chyle, de la caséine dans certaines urines. L'urine est brune pendant les rhumatismes aigus, elle est rouge dans plusieurs maladies où la matière colorante du sang passe dans l'urine, elle est presque incolore dans la migraine et dans les affections nerveuses.

ESSAI DES URINES.

389. Il faut d'abord connaître aussi exactement que possible le volume émis en vingt-quatre heures. On opérera sur l'urine de ces vingt-quatre heures, ou sur l'urine de la nuit.

On examinera par comparaison avec une urine normale, la *couleur*, l'*odeur*, l'*apparence* (claire ou trouble). On n'oubliera pas que l'urine se trouble le plus ordinairement par le refroidissement et on s'informera de ce qu'elle était au moment de l'émission.

On en prendra la densité soit par la méthode du flacon, soit par le densimètre, soit au moyen des *uréomètres*. Ceux-ci sont des aréomètres de graduation spéciale souvent mal réglés.

On pourra en faire l'*extrait* et la *cendre* dans certains cas spéciaux. L'extrait se fera bien, soit au bain-marie, soit à l'étuve chauffée à 100° dans une capsule de platine à fond plat où l'on peut faire ensuite l'incinération.

La *réaction au tournesol* est très importante à déterminer. L'urine doit être acide, et si elle était alcaline au moment de l'essai, il faudrait s'assurer de l'état de la réaction au moment de l'émission. L'alcalinité dans la vessie est un fait grave qui est dû à ce que la fermentation ammoniacale (387) se produit dans le corps: ce qu'il faut attribuer, soit à une paralysie des reins, soit à une paralysie de la vessie ou tout au moins à une forte irritation de cet organe par des calculs. Cependant il pourrait arriver que l'alcalinité fût due à un régime végétal, ou à l'ingestion prolongée d'eaux alcalines. Dans ce cas l'alcalinité sera due à du *phosphate* ou à du *carbonate* alcalin. On s'assurera du fait en chauffant l'urine dans un tube bouché où l'on suspend un papier rouge de tournesol mouillé : il bleuit seulement dans le cas de l'urine ammoniacale.

EXAMEN MICROSCOPIQUE.

Cet essai doit être fait de suite parce qu'il éclairera beaucoup sur la nature de l'urine, et qu'il porte sur le dépôt de l'urine

qui peut se modifier. Il se forme généralement après le refroidissement de l'urine un trouble qui flotte d'abord puis qui se réunit au fond du vase. Ce dépôt, improprement nommé *mucus*, est formé d'épithélium et surtout d'urates et d'oxalate calcaire. Pour séparer ce dépôt on y plonge la pointe d'un tube effilé après avoir appuyé le doigt sur l'autre extrémité. On retire légèrement le doigt, on l'appuie de nouveau, et on puise ainsi une certaine quantité du dépôt dont on laisse tomber une ou deux gouttes sur une lame de verre qu'on recouvre d'un verre très mince.

389 *bis*. **a. Corps organisés.** — *Épithélium*. On y trouve toujours des débris d'épithélium; le plus souvent ils proviennent de la vessie. Ce sont des plaques ellipsoïdales, ou plus ou moins rectangulaires, à angles arrondis; leurs bords sont contournés, à leur centre est un noyau (*fig*. 107).



Fig. 107.

Les cellules épithéliales du vagin sont d'espèce pavimenteuse, plus grandes, à noyau moins accentué. Celles de l'uretère, de l'urètre ont la forme de fuseaux, de massues ou sont cylindriques (*fig*. 108).

S'il y avait une grande quantité d'épithélium cela signifierait une inflammation des organes, et alors il est fréquemment accompagné de pus.

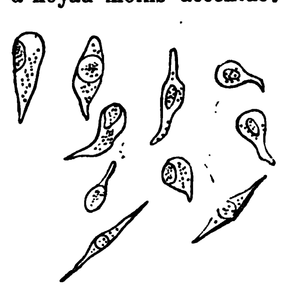


Fig. 108.

Pus. Il faut alors chercher le pus. Celui-ci est caractérisé par les *leucocytes*, globules blancs de 5 à 10 millièmes de millimètre de diamètre, dont la figure suivante représente l'aspect (*fig*. 109).

Ils contiennent 1 à 4 noyaux, quelquefois plus. Si on touche le dépôt avec de l'acide acétique, les globules se distendent, les noyaux se montrent mieux; puis les globules grossis crèvent bientôt.

Alors on met l'urine dans un verre avec un quart d'ammo-

niaque et l'on agite : il se forme une matière gluante qui s'attache au verre. On vérifiera encore ce résultat en cherchant l'albumine qui se trouve toujours dans le pus. Les urines purulentes deviennent rapidement ammoniacales, et alors la viscosité apparaît spontanément.


Fig. 109.

Le pus renferme des matières albuminoïdes (pyine, etc.), coagulables par la chaleur. Donc l'urine chargée de pus donne un trouble par la chaleur; elles précipitent aussi par l'acide acétique. La présence du pus dans l'urine est souvent l'indice d'un état grave; cependant il peut provenir de l'irritation du canal de l'urètre ou de la vessie par la présence de calculs, et alors sa présence ne dure pas.

Mucus. Il ne faut pas confondre le pus avec le mucus qui peut exister aussi dans le sédiment de l'urine.

Son principe essentiel est la *mucine*, matière albuminoïde qui a pour caractère d'être précipitée par l'acide acétique, de ne pas se redissoudre dans un excès de cet acide et de se dissoudre dans les acides minéraux; ces caractères la différencient de l'albumine. Elle se distingue aussi de la *pyine*, principe du pus, en ce que celle-ci, une fois précipitée par l'acide acétique, peut se redissoudre dans l'eau : ce que ne fait pas la mucine.

La mucine rend visqueux les liquides auxquels on mélange le mucus. Quoique la mucine soit insoluble, on ne peut pas la voir parce qu'elle se gonfle dans l'eau en devenant transparente; mais il n'en est plus de même si on y ajoute de l'acide acétique; elle se précipite en flocons déliés.

Le mucus se distingue aussi du pus par l'action des alcalis caustiques comme l'ammoniaque : le pus devient gluant, tandis que la mucine se dissout et le mucus devient tout à fait liquide. Ajoutons que le pus se coagule par la chaleur, tandis que le mucus reste limpide. Lorsqu'il n'y a dans une urine qu'une petite quantité de mucus, le fait est sans importance. Il devient abondant lorsque les muqueuses s'enflamment, dans la fièvre typhoïde, dans la pleurésie et la pneumonie, et l'urine en renferme une grande quantité dans la cystite et dans le catarrhe vésical.

Sang. Le passage du sang dans l'urine se reconnaît à l'aspect sanguinolent. On y trouvera des hématies (*fig.* 110).

Si l'urine est décomposée on y cherchera l'hémoglobine oxygénée ou réduite par le spectroscope (366 *bis*).

Sperme. On reconnaîtra les spermatozoïdes à leur forme, qui est assez semblable à celle du têtard de la grenouille. La tête est triangulaire, le corps est filiforme, 10 ou 12 fois plus long que la tête; la queue est souvent brisée.

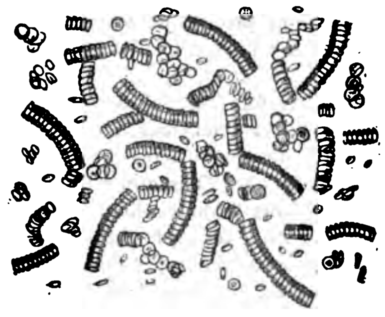


Fig. 110.

On y trouvera aussi des *leucocytes* et des corps hyalins friables, appelés *sympexions*.

Tubes du rein. Lorsque les reins sont le siège d'une inflammation il s'en échappe dans l'urine des matières tubulaires qui ne sont pas les canaux urinifères, mais des produits, sécrétés par eux, qui en conservent la forme tubulaire cylindrique, plus ou moins contournée (*fig.* 111).

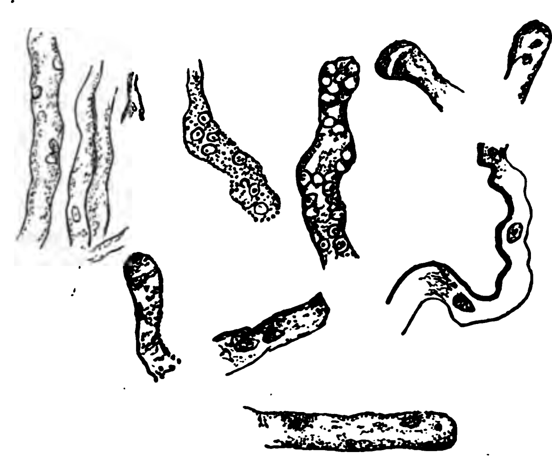


Fig. 111.

S'il n'y en a qu'un petit nombre et par intermittences, le fait

peut être sans importance, mais s'ils sont nombreux et si on les trouve d'une manière continue, c'est un indice grave des maladies du rein qui amènent l'albuminurie.

Ces tubes sont quelquefois formés par l'épithélium des canaux urinifères : on les trouve soit sans cellules, soit recouverts des cellules propres de ces canaux, soit incrustés de granulations graisseuses, comme dans l'empoisonnement par le phosphore.

D'autres fois ces tubes sont fibrineux, pleins, chargés de leucocytes et d'hématies, comme dans la maladie de Bright.

Enfin on trouve dans les affections graves du rein qui se terminent par l'albuminerie des tubes transparents creux, formés d'une matière albuminoïde, dont on ne peut souvent distinguer que les bords. Pour les voir il convient de n'employer qu'un grossissement de 100 à 150 diamètres et de ne pas recouvrir la lame de verre d'un verre mince, parce que la pression pourrait chasser ces cylindres hors de la préparation.

Les *infusoires* et les *bactéries* apparaissent dans l'urine quand elle devient alcaline.

389 *ter*. **b. Sédiments cristallisés.** — Le dépôt de l'urine contient ordinairement des urates et de l'acide urique. Nous ne séparerons pas l'examen de l'urine au microscope de l'action des réactifs sur elle, parce qu'on peut souvent faire ces réactions sur la préparation au microscope.

L'urine contenant un excès d'acide urique est acide et limpide ; le dépôt est cristallin, légèrement coloré ; il est soluble dans la potasse ou la soude, insoluble dans l'ammoniaque et dans l'acide acétique.

L'acide urique se montre sous une foule d'aspects dans lesquels il est difficile de reconnaître sa forme primitive qui est le prisme droit à base rectangulaire. Les plus communs sont des losanges quelquefois isolés, souvent réunis en rosaces ou en étoiles (*fig.* 112). D'autres sont plus compliqués encore (*fig.* 113). Si on y ajoute de l'acide nitrique l'urine se fonce, et il peut s'y former un dépôt brun qui est soluble dans les alcalis fixes.

On contrôlera ce résultat par l'essai chimique.

Les urates sont souvent amorphes. Tels sont le plus souvent l'urate de soude (*fig.* 114), et l'urate d'ammoniaque qui se montre fréquemment dans les urines en décomposition (*fig.* 115).

Les dépôts se distinguent de ceux d'acide urique en ce qu'ils sont

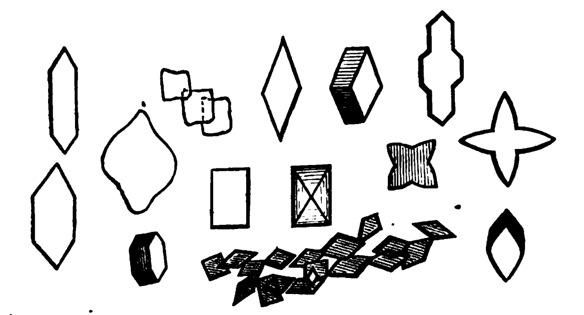


Fig. 112.

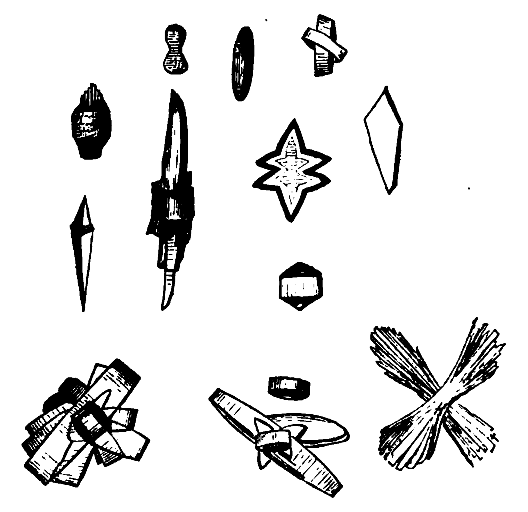


Fig. 113.



Fig. 114.

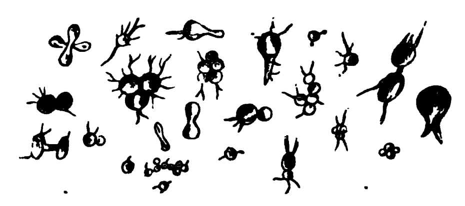


Fig. 115.

solubles dans l'eau chaude et se reprécipitent par le refroidissement. Ils donnent comme les dépôts d'acide urique (403, 321) avec l'acide azotique puis l'ammoniaque une coloration rouge caractéristique.

L'urine renfermant des phosphates terreux peut se troubler, mais le dépôt ne peut être confondu avec celui des urates, parce qu'il ne disparaît pas par la chaleur, et qu'il se dissout dans l'acide acétique, tandis qu'il reste insoluble dans la potasse ou la soude.

Les dépôts urinaires formés par l'oxalate de chaux sont blancs; ils ne se dissolvent pas dans l'ammoniaque, ni dans l'acide acétique. La chaleur ne les dissout pas davantage, mais les acides minéraux les dissolvent. Si le dépôt était formé par du carbonate de chaux, il se dissoudrait dans l'acide acétique avec dégagement d'acide carbonique. Les dépôts de phosphate ammoniaco-magnésien sont blancs, solubles dans l'acide acétique, insolubles dans l'ammoniaque.

Si l'on place sous un microscope, grossissant de 250 diamètres, une goutte ou deux du dépôt formé dans l'urine, et qu'on essaye les réactions précédentes, elles apparaîtront beaucoup plus nettement. Ajoutons encore ceci :

Le phosphate de chaux est amorphe.

Le phosphate ammoniaco-magnésien présente des cristaux prismatiques (*fig.* 116).

L'oxalate de chaux offre de beaux octaèdres (*fig.* 117).

DOSAGE DES ÉLÉMENTS NORMAUX.

390. **Urée.** — Bien des modes de dosage ont été indiqués : Dans les essais rapides on ne se sert plus guère que d'un procédé volumétrique qui repose sur la transformation de l'urée sous l'influence des oxydants et la mesure du gaz azote formé :



Fig. 116. Fig. 117.

$$C^2H^4Az^2O^2 + 3NaOBrO = 3NaCl + C^2O^4 + Az^2 + 2H^2O^2.$$

Je me sers toujours de l'appareil à mercure de M. Yvon, et voici comment il décrit lui-même la manière d'opérer :

Un tube de verre long de 40 centimètres porte vers son quart supérieur un robinet également en verre et est gradué de chaque côté à partir de ce robinet en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube (*fig.* 118). Cet instrument, pour lequel on a proposé le nom d'*uréomètre*, est plongé dans une longue éprouvette, évasée à sa partie supérieure et contenant du mercure. Le robinet ouvert, l'instrument se remplit; on ferme alors le robinet et on soulève le tube. On peut le laisser flotter sur le mercure ou le maintenir soulevé au moyen d'un support à collier fixé à l'éprouvette. On a ainsi une sorte de baromètre tronqué dans la chambre duquel on pourra introduire successivement divers liquides sans laisser rentrer d'air. Cette manœuvre est facilitée par l'immersion plus ou moins grande du tube dans le mercure.

On commence par préparer une solution d'urée renfermant *un centigramme* de cette substance par 5 centimètres cubes, et on en mesure cette quantité dans la partie supérieure du tube graduée à cet effet. En ouvrant le robinet, on fait pénétrer peu à peu le liquide dans le tube, et le mercure s'abaisse d'autant; on lave ensuite le tube mesureur avec un peu de lessive de soude étendue d'eau, et par la manœuvre du robinet on réunit ce liquide au premier. Puis on fait arriver de

la même manière 5 à 6 centimètres cubes d'hypobromite de soude. La réaction commence aussitôt; mais aucune bulle de gaz ne peut s'échapper, la pression étant plus faible à l'intérieur qu'à l'extérieur.

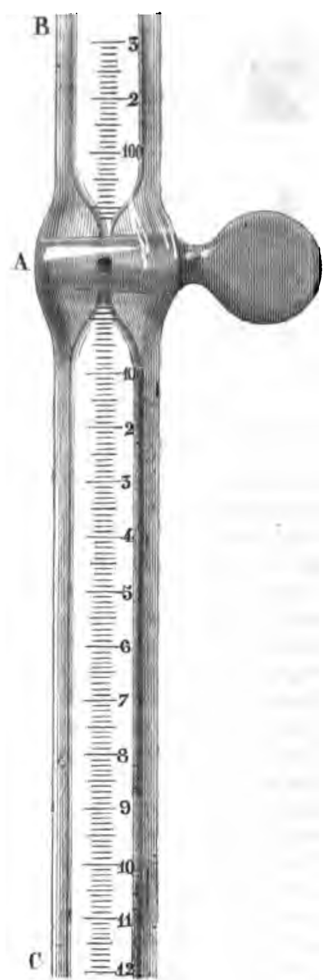


Fig. 118.

Pour faciliter le mélange des liquides, on retire l'instrument du mercure en bouchant l'extrémité avec le doigt, et on l'agite. Puis on le remet dans la cuvette jusqu'à ce que tout le gaz soit rassemblé dans la chambre, que le liquide se soit éclairci; il doit y avoir un excès d'hypobromite, et le liquide est alors coloré en *jaune :* c'est à quoi on le reconnaît.

L'opération terminée, on porte l'instrument dans une éprouvette pleine d'eau; l'hypobromite, plus dense, s'écoule. On égalise les niveaux, et on fait la lecture. On trouve alors un certain chiffre, par exemple 40 divisions ou 4 centimètres cubes.

Cette détermination, que l'on vient de faire avec une solution titrée, va nous dispenser des corrections de température et de pression pour les opérations suivantes. Elle nous apprend en effet que dans les conditions où l'on opère *un centigramme* d'urée donne par exemple 40 *divisions* d'azote. Si l'on décompose ensuite dans l'appareil *un centimètre cube* d'urine et qu'on obtienne 88 divisions d'azote, on posera la proportion suivante.

40 divisions représentent 1 centigr. d'urée,
88 — — x,

$$\text{d'où } x = \frac{88}{40} = 2 \text{ centigr.},2,$$

et en passant au litre 22 grammes.

Non seulement cette manière d'opérer évite de faire les corrections de température et de pression, mais elle supprime la cause d'erreur provenant de ce que l'hypobromite de soude ne dégage, pas plus que l'hypochlorite, tout l'azote de l'urée (seulement les 92 centièmes).

Il est bon de ne pas opérer sur l'urine pure, vu sa richesse en urée. J'en prends ordinairement 10 centimètres cubes, que j'étends d'eau, de manière à obtenir en tout 50 centimètres cubes. On décompose alors dans l'appareil 2 à 5 centimètres cubes de ce mélange, suivant la richesse en urée. Comme vérification, on opère sur des quantités doubles ou triples, et l'on doit obtenir des quantités d'azote doubles ou triples, de la première.

On prépare la solution d'hypobromite avec :

Brome................................	5c.c.
Lessive des savonniers densité 1,33........	50gr.
Eau distillée...........................	100gr.

On mélange l'eau et la solution de soude, puis on ajoute peu à peu le brome, et on agite bien. Cette solution ne dégage pas d'oxygène d'une façon appréciable. Pour préparer la solution titrée d'urée, on commence par bien dessécher de l'urée, par un séjour prolongé sur l'acide sulfurique et dans le vide; puis on fait la dissolution au titre suivant :

Urée pure et desséchée..................	1gr.
Eau distillée, Q. S. pour..............	500c.c.

Si l'on n'avait pas de solution titrée d'urée, on pourrait faire subir au volume gazeux les corrections de température et de pression, afin de calculer directement le poids de l'urée d'après les équivalents (3cc7. correspondent à 0gr,01 d'urée); mais alors il faudrait faire une seconde correction : l'hypobromite de soude ne dégage pas tout l'azote de l'urée, mais seulement les 92 centièmes. Il faudrait donc augmenter de 8 centiè-

mes le volume d'azote dégagé avant de lui faire subir des corrections.

Dans l'exemple précité, nous avons trouvé 88 divisions; ajoutons-y $\frac{8}{100}$ on aura

$$88 + 7,04 = 95,04.$$

c'est à ce dernier chiffre qu'on fera subir les corrections d'après la formule suivante :

$$Vo = V \frac{1}{1 + 0,003665 \times t} \times \frac{H - F}{760},$$

dans laquelle Vo représente le volume corrigé à 0 et 760, V le volume lu sur l'appareil, H la pression atmosphérique au moment de l'expérience, T la température, F la force élastique de la vapeur d'eau à cette température.

L'hypobromite décomposant aussi l'acide urique, les urates, la créatine, la créatinine, le chiffre obtenu représente en urée l'ensemble des matériaux azotés de l'urine.

On peut facilement éliminer les urates. Pour cela, on prend 10 centimètres cubes d'urine, on y ajoute 1 centimètre cube de *sous-acétate de plomb,* puis assez d'eau pour obtenir un volume de 50 centimètres cubes, et on filtre. Les urates sont séparés à l'état d'urate de plomb, et l'excès de sel de plomb n'entrave point la décomposition de l'urée par l'hypobromite, l'oxyde de plomb d'abord précipité se redissout dans la liqueur alcaline. On peut du reste éliminer l'excès de sous-acétate de plomb par le carbonate de soude. Pour cela, on verse 10 centimètres cubes d'urine dans une éprouvette graduée; on y ajoute 1 centimètre cube d'acétate, on agite, puis on verse une solution étendue de carbonate de soude, de manière à compléter le volume de 50 centimètres cubes; on agite et l'on filtre; l'urine s'écoule débarrassée du sel de plomb.

On peut négliger l'azote provenant de la créatine.

Pour résumer, un dosage exact de l'urée se fait de la manière suivante, sans qu'on ait à tenir compte ni de l'action incomplète de l'hypobromite de soude sur l'urée, ni des corrections de température :

1° On détermine le volume d'azote fourni par 1 centigramme d'urée.

2° On détermine de même le volume d'azote provenant de la

décomposition de 1 centimètre cube d'urine déféquée par le sous-acétate de plomb, et on compare les résultats.

En opérant sur l'urine brute, puis sur la même urine déféquée par le sel de plomb, et en multipliant ces essais avec des urines de toutes provenances, j'ai vu que les matériaux azotés autres que l'urée augmentaient l'azote dans la proportion de 4, 5 0/0. Dans un essai clinique, on peut donc se contenter de ce rapport et diminuer de 4,5 0/0 le chiffre d'urée obtenu en opérant sur l'urine naturelle.

Voici comment on opère :

1 centigr. d'urée donne......	39 divisions d'azote.
1 cent. cube d'urine donne...	68 —

On pose:

39 représente 0,01 d'urée,
68 — x

$$\text{d'où } x = \frac{68}{39} = 0 \text{ gr., } 01743 \text{ et par litre } 17 \text{ gr., } 43.$$

Il faut diminuer ce chiffre de 4,5 0/0 ; on fait la multiplication :

$$17 \text{ gr., } 43 \times 4{,}5 = 0{,}78.$$

On retranche :

$$17 \text{ gr., } 43 - 0{,}78 = 16 \text{ gr., } 56.$$

Ce dernier chiffre représente très approximativement la quantité d'urée contenue dans un litre.

390 *bis*. **Acide urique.** — Si l'urine se colore notablement en rouge par l'action de quelques gouttes d'acide nitrique, et surtout s'il se produit un dépôt brun, l'urine contient une proportion exagérée d'acide urique (321).

Pour le recueillir, on évapore 100 ou 200 ^{cc} d'urine jusqu'à la moitié de son volume et on la laisse reposer dans un verre où l'on a versé 5 à 6^{cc} d'acide chlorhydrique : au bout de quelques heures il se forme sur le liquide une croûte rouge-brun composée de cristaux qui tombent au fond du vase par l'agitation. On les recueille au bout de 48 heures sur un filtre sec taré, on lave ce filtre à l'eau froide tant que la liqueur précipite par le nitrate d'argent, on sèche et on pèse. Il serait

mieux d'évaporer l'urine, de filtrer quand le liquide a bouilli, d'évaporer presque à sec au bain marie, d'enlever par l'alcool l'urée et les autres corps solubles et de traiter le résidu par l'acide. Dans une urine albumineuse on remplacerait l'acide chlorhydrique par l'acide acétique cristallisable ou par l'acide phosphorique ordinaire. Il n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau, et inversement il entraîne de la matière colorante. On a l'habitude d'ajouter au poids trouvé 0gr 0045, comme compensation pour 100 c. c. de liquide.

On essaiera cet acide par la réaction (321).

Urates. — Les urates de soude et d'ammoniaque entrent dans la constitution normale de l'urine; ils se déposent fréquemment après l'émission, par le refroidissement de l'urine, et on observe alors dans le fond une sorte de boue qui disparaîtrait si l'on chauffait légèrement (321). (401). (403).

On pourrait reconnaître aussi ces urates aux caractères indiqués (402).

Acide hippurique. — Si on supposait que l'acide hippurique existât en quantité un peu notable dans une urine, on l'isolerait par la méthode d'extraction indiquée (321 *bis*). Il y en a environ 0gr30 à 0gr50 dans l'urine normale par 24 heures.

Créatinine. — On reconnaîtrait et même on doserait la créatinine dans l'urine par la méthode suivante. On prend 300 à 500cc d'urine; on y ajoute un lait de chaux puis du chlorure de calcium tant qu'il se forme un précipité. On filtre après quelques heures de repos; on évapore le liquide au bain-marie jusqu'à consistance de sirop; on ajoute à l'extrait 40cc d'alcool à 95c et on laisse 24 heures en macération. On décante le liquide clair, et on y verse une solution de chlorure de zinc aussi neutre que possible. Il se forme une combinaison de chlorure de zinc et de créatinine qu'on recueille sur un filtre, où on la lave avec de l'eau bien froide et on la dessèche. On peut aussi en retirer la créatinine (413).

Sels. — Pour doser les sels de l'urine on en évapore 5 à 10 grammes dans une capsule. On grille le résidu dans une moufle ou sur une lampe à double courant à une température peu élevée, et on pèse le résidu. Si l'on avait à doser les chlorures, les sulfates ou la chaux on emploierait les méthodes données (71), (77), (167).

Pour doser les phosphates on emploiera la méthode détaillée 166).

DOSAGE DES ÉLÉMENTS ANORMAUX.

391. **Albumine.** — On commencera par déterminer ce corps parce qu'il gênerait pour le dosage du sucre et que l'inverse n'a pas lieu.

L'albumine se trouve dans l'urine pour une des trois causes suivantes.

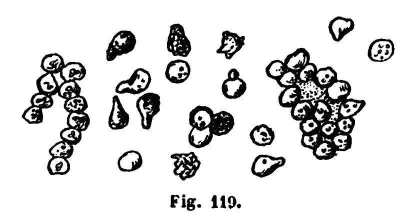


Fig. 119.

1° *Présence du pus.* L'albumine est accompagnée des leucocytes caractéristiques du pus (*fig.* 119).

2° *Présence du sang.* On recherchera les globules (*fig.* 110).



Fig. 120.

3° *Maladies des reins.* On recherchera les tubuli (*fig.* 120).

La proportion dans les deux premiers cas est faible. Dans le dernier elle peut s'élever à 15 ou 20 gr., mais 4 à 5 gr. représentent une quantité déjà forte. Ces urines sont mousseuses même si la réaction est acide. Elles sont pâles et peu denses dans la maladie de Bright.

Coagulation par la chaleur, mucine. Il faut d'abord s'assurer que l'urine est acide, car elle fermente très vite lorsqu'elle est albumineuse. Si elle est neutre ou alcaline on l'acidifie par l'acide acétique. Lorsque l'urine contient du mucus, la mucine est précipitée, et le précipité ne se redissout pas dans un excès de cet acide. Ce caractère distingue ce corps de l'albumine et permet au besoin de les doser; à cet effet on filtre l'urine à l'état naturel, on précipite par l'acide acétique la mucine qu'on peut peser, on filtre de nouveau et on a l'albumine intégralement dans la liqueur. La mucine se distingue encore de l'albumine en ce qu'elle n'est pas coagulée par la chaleur, et que le coagulum qu'elle donne avec les acides minéraux, chlohydrique, azotique se dissout dans un excès de ceux-ci.

Pour rechercher ou pour doser l'albumine on filtre avec soin l'urine faiblement acidulée par l'acide acétique, puis on en chauffe un volume connu (20 à 100^{cc} suivant la richesse) dans une capsule de porcelaine ou mieux dans un vase de Bohême. On porte lentement à l'ébullition en agitant pour éviter l'adhérence aux parois, et on verse sur un petit filtre la liqueur qui n'a jeté que quelques bouillons. Si le liquide n'est pas absolument clair on le rejette sur le filtre, on lave avec de l'eau bouillante le vase où s'est fait le précipité on détache l'albumine qui peut adhérer aux parois, et on lave le filtre à l'eau bouillante. S'il y avait beaucoup d'albumine, on aurait pu laver à l'alcool chaud après un certain nombre de lavages à l'eau chaude.

Pour les pesées, le mieux est d'avoir taré entre deux verres de montre un filtre séché à l'étuve, et de le repeser dans les mêmes conditions avec le précipité (1).

1re *remarque.* Il faut toujours s'assurer que le coagulum est de l'albumine, en essayant s'il ne disparaît pas par l'addition de l'acide azotique ou acétique; dans ce cas le précipité serait dû à du phosphate terreux qui se sépare lorsque l'acide carbonique s'en va.

2e *remarque.* Lorsqu'on n'obtient qu'un louche douteux et que cependant la présence des leucocytes fait supposer l'albumine, on saturera de sulfate de soude la liqueur acidulée, puis on chauffera : s'il ne se forme pas un louche sensible dans ces conditions, il n'y a pas d'albumine.

Coagulation par l'acide azotique. — L'urine acidulée d'acide

(1) On vend des pinces de serrage pour deux verres de montre.

acétique et claire est additionnée peu à peu et à froid de un dixième au plus d'acide azotique ; le précipité se redissout d'abord puis reste permanent.

Remarque. On s'assurera que ce précipité ne disparaît pas par la chaleur : ce qui arriverait s'il était dû à de l'acide urique.

Coagulation par l'acide phénique. — Ce procédé, donné par M. Méhu, sera employé pour de petites quantités.

On prépare une liqueur formée de

Acide acétique du commerce..........	10
— phénique cristallisé............	10
Alcool à 90°........................	20

L'urine étant acidifiée et filtrée, on en mesure 100^{cc} dans un vase à précipiter, et on y ajoute 2^{cc} d'acide azotique et 10^{cc} de la solution précédente. On agite et on filtre. On lave avec de l'eau chaude saturée de phénol et on sèche vers 105° pour chasser l'eau et le phénol.

392. **Glucose.** — Le sucre existe dans l'urine de la femme pendant la gestation, des enfants pendant l'allaitement, de certains asthmatiques. On l'y trouve aussi dans les pleurésies, mais il existe surtout dans l'urine des diabétiques. C'est une variété de glucose (324). La quantité d'urine sécrétée dans cette maladie s'accroît, et elle peut même devenir très considérable, car on a vu des malades émettre jusqu'à 20 litres d'urine par jour. Nous avons dit que cette urine peut renfermer de très fortes proportions de sucre ; elle est alors sucrée et plus dense que l'urine ordinaire. Elle est susceptible de fermenter, elle dévie à droite le plan de polarisation, elle est peu colorée.

Si l'on se proposait d'en retirer le sucre, on y verserait un excès d'acétate basique de plomb, on filtrerait, puis on précipiterait l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, on filtrerait de nouveau et on évaporerait jusqu'à cristallisation.

Pour constater sa présence, il suffit de faire bouillir l'urine dans un matras d'essai ou dans un tube bouché avec *quelques gouttes* d'une solution de potasse ou de soude : s'il y a du glucose il se forme une coloration qui varie, depuis une nuance rouge-brun jusqu'à la teinte noire, suivant la quantité de sucre.

M. Bœttger indique d'ajouter à l'urine un peu de sous-nitrate de bismuth, puis de la potasse ou de la soude : il se forme un précipité vert, puis noir.

Enfin, la présence du sucre communique à l'urine la propriété de réduire, par une légère chaleur, les solutions des sels de cuivre au maximum : il se forme un précipité jaune d'abord ($Cu^2O\,HO$), puis rouge ($Cu^2\,O$) si l'on fait bouillir quelques instants.

Ces réactions ne sont probantes que si les précipités se forment au bout d'une ou deux minutes d'ébullition, parce qu'il peut se produire des réactions secondaires avec les autres principes de l'urine.

Dosage du sucre par la réduction des sels de cuivre. — Préparation de la liqueur. On pèse 200gr de sel de Seignette pur, et on les fait tomber dans un vase jaugé de 1 litre. On y ajoute 500cc de lessive de soude à 24° B (D = 1,199), ou 600cc lessive à 22° B (D = 1,180). On facilite la solution en agitant le ballon et en le chauffant légèrement au bain-marie.

D'autre part, on fait cristalliser une ou deux fois du sulfate de cuivre du commerce, on le sèche entre des papiers buvards, et on en pèse 36gr,46. On les fait dissoudre dans 140cc d'eau distillée en chauffant légèrement dans une capsule de porcelaine. On verse lentement cette solution dans la première, en agitant, pour dissoudre le précipité. On rince plusieurs fois la capsule, et on fait un litre de liquide après avoir refroidi la carafe d'un litre dans un seau d'eau de puits récemment tirée. Cette liqueur est excellente et se conserve des mois entiers à la lumière sans altération (*M. Violette*).

10cc correspondent à 0gr,050 de sucre de canne pur ou à 0,0526 de glucose pur.

Titrage de cette liqueur. — Il est souvent nécessaire de la vérifier. A cet effet on pèse bien exactement 1gr de sucre pur et sec, on le fait tomber dans un matras d'essai dans lequel on verse environ 25cc d'eau et 2 à 3cc de liqueur alcalimétrique (ou bien une quantité d'acide sulfurique correspondante, environ 0gr,2 à 0gr,3), et on chauffe ce vase au bain-marie pendant une demi-heure en ayant soin que le niveau de l'eau du bain-marie soit inférieur au niveau de la liqueur. On laisse refroidir, on transvase dans un vase jaugé de 200cc et on complète ce volume avec de l'eau. On hâtera l'opération en mettant le vase dans un seau d'eau de puits.

Pour faire l'essai on met 20cc de la liqueur cupro-alcaline dans une capsule de porcelaine de 100cc environ de capacité, on la porte à l'ébullition et on y fait tomber, peu à peu, en agitant avec une baguette de verre, la solution sucrée qui est dans

une burette graduée en dixièmes de centimètre cube. Il se fait un précipité jaunâtre, puis rouge. On verse presque sans discontinuer en tenant la liqueur à l'ébullition. Quand sa coloration paraît très faible, on retire du feu : la liqueur s'éclaircit; si elle paraît encore verdâtre, on chauffe de nouveau et on ajoute de la liqueur sucrée goutte à goutte. Il faut que le liquide ne soit plus verdâtre, mais ne soit pas jaune. Tant qu'il reste du cuivre dans la liqueur la goutte sucrée qui tombe produit une trace orangée au point où elle arrive. Au moment où le cuivre a totalement disparu, la liqueur s'éclaircit manifestement.

Quelques personnes opèrent dans des matras d'essai, mais ils sont généralement un peu petits et présentent un miroitement qui gêne la vue. Les ballons offrent aussi ce dernier inconvénient.

Il est bien important que la pesée du sucre soit très exacte. On diminuera l'erreur possible en en prenant 5^{gr}, et alors on les dissoudra dans un litre.

393. *Dosage du glucose de l'urine.* — Dans les observations cliniques on se contente d'ajouter à l'urine quelques gouttes de solution très concentrée d'acétate de plomb, on sépare au moyen du filtre le précipité formé, et on opère sur ce liquide comme sur le sucre dans l'opération précédente.

Supposons que 16^{cc} d'urine aient été nécessaires, il résulte de la composition de la liqueur que ces 16^{cc} renferment $0^{gr},115$ de glucose ou que 1 litre d'urine en contient $7^{gr},18$, car on a :

$$\frac{16}{1000} = \frac{0^{gr},115}{x = 7^{gr},18}$$

Pour faire un dosage exact, on verse dans une fiole jaugée à 50^{cc} et à 55^{cc} de l'urine jusqu'au trait 50 et on complète les 55^{cc} avec une solution de sous-acétate de plomb préparée en faisant dissoudre 500^{gr} de ce sel dans un litre d'eau et filtrant. Ce sel n'a pas d'action sur le glucose, à moins que le liquide ne soit ammoniacal. On filtre. C'est ce liquide que l'on place dans la burette, et qu'on traite par la liqueur cupro-potassique comme il vient d'être dit. On rapporte les résultats à 50^{cc} et non à 55^{cc}.

Lorsque l'urine diabétique est très chargée de sucre, il faut l'étendre de 5, 10, 20 fois même son volume d'eau, de façon que la liqueur ne contienne pas plus de 5 à 6^{gr} de sucre par litre. Il est clair que dans ce cas on tient compte de cette quantité d'eau pour effectuer les calculs.

394. *Dosage du glucose des urines par le saccharimètre.* — Pour doser le glucose, on prend un certain volume d'urine (330 *bis*), on y ajoute le dixième de son volume de sous-acétate de plomb des pharmacies, on filtre et on remplit le tube du saccharimètre. On note la déviation. Supposons que l'on ait trouvé 26°, on le multiplie par 2,25,

Soit	58,50
On y ajoute	5.85
Il y a donc	64,35.

On a ajouté 5,85, c'est-à-dire le dixième, parce qu'on avait additionné l'urine de $\frac{1}{10}$ d'un liquide inactif. On multiplie par 2,25 parce que M. Clerget a constaté qu'un degré de l'échelle correspond à 2gr, 25 de glucose.

395. **Urine ictérique.** — La bile se rencontre dans quelques urines; elle leur donne une teinte brune, jaune ou verdâtre qu'il est facile d'apercevoir, de sorte que c'est un premier caractère bon à noter. Si elle est jaune ou brune, c'est la *bilirubine* qui domine et alors l'urine est souvent alcaline; on pourra mettre en évidence la matière colorante en agitant avec du chloroforme l'urine acidifiée par l'acide chlorhydrique. Si elle est verte, c'est la *biliverdine* qui s'y trouve surtout et l'urine est ordinairement acide; lorsque ce pigment est très abondant, il peut se déposer en ajoutant de l'acide chlorhydrique; en tous cas on le dissoudra par agitation de l'urine acide avec l'éther. On essayera ensuite les moyens suivants.

1° On verse dans une assiette de porcelaine quelques gouttes d'urine, et on laisse tomber au milieu une goutte d'acide nitrique nitreux. (Il faut mettre peu d'acide azotique et surtout ne pas employer d'acide trop nitreux, car l'urée s'attaquerait et dégagerait des gaz qui troubleraient la réaction en mélangeant le liquide). Au fur et à mesure que l'acide se mêle à l'urine, on voit sur le pourtour apparaître des colorations vertes, bleues, jaunes, rouges ou violettes. (*Gmelin.*)

2° On ajoute à l'urine les deux tiers de son volume d'acide sulfurique pur, en ayant soin que la température ne dépasse pas 50° (pour y arriver il suffit d'ajouter peu à peu l'acide sulfurique et de refroidir dans l'eau). On opère dans un tube bouché par un bout. Quand l'acide sulfurique est ajouté on verse quelques gouttes d'une dissolution de 1 partie de sucre de canne dans 4 parties d'eau, et on agite. Si l'urine contient de la bile il se forme une coloration violette (*Pettenkofer*). On peut op-



rer aussi de la façon suivante : ajouter à l'urine dans un verre à expérience quelques gouttes d'une solution de sucre puis, y faire tomber, en agitant, l'acide sulfurique : la liqueur devient violette puis pourpre.

Si on ne réussissait pas, on évaporerait au bain-marie 300 à 500gr d'urine. On épuiserait le résidu sec par l'alcool à 85°, on filtrerait, on évaporerait à sec, on reprendrait le résidu par l'alcool absolu, on filtrerait la solution alcoolique et, après avoir évaporé à sec, on reprendrait par l'eau, puis on ajouterait à la liqueur aqueuse la quantité strictement nécessaire de sous-acétate de plomb. On recueille le précipité sur un filtre, on le dessèche sur le papier par compression à froid, et on reprend par l'alcool bouillant. Il se forme une dissolution des choléate et cholate plombique qu'on décompose par le carbonate de soude juste : on sépare le carbonate de plomb par le filtre, et on évapore au bain-marie la solution de choléate et de cholate de soude. Enfin ce résidu est dissous dans peu d'eau et soumis à la réaction de Pettenkofer.

Dans le cas où l'urine contient de l'albumine, il convient d'abord de l'en débarrasser par la chaleur.

3° D'après M. Constantin Paul, une solution à 1 p. 100 de violet de méthylaniline dans l'eau passe du violet au rouge lorsqu'on la verse dans l'urine ictérique.

Dans le cas où l'urine ne donne pas directement les caractères de l'urine ictérique on peut opérer comme il suit :

4° On précipite l'urine par l'acétate de plomb neutre. Le dépôt lavé est dissous dans l'eau ammoniacale, et la liqueur agitée à plusieurs reprises avec le chloroforme, puis avec l'éther qui dissolvent, l'un la *bilirubine*, l'autre la *biliverdine*.

5° On peut aussi saturer l'urine par le sulfate d'ammoniaque; le précipité contient les pigments qu'on recueille sur un filtre et qu'on redissout, après dessiccation, à froid par le chloroforme et l'éther (*M. Méhu.*)

396. **Autres matières dans l'urine.** *Urines hémaphéiques ou hépatiques.* — Dans certaines maladies du foie l'urine est colorée en rouge et dépose un sédiment rouge. Si elle ne contient pas d'hématies ce n'est pas une urine sanguinolente. Ce n'est pas non plus une urine ictérique, car elle ne présente pas la réaction de Gmelin : l'acide azotique colore ces urines du rouge à l'acajou; elles se teintent en bleu ou en violet par l'addition de 2 ou 3 volumes d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Ces sédiments rouges diffèrent encore de la bilirubine en ce qu'ils

sont solubles dans l'alcool et dans l'eau et que leur solution dans un alcali ne verdit pas en présence de l'air.

397. Les substances non alimentaires ingérées se retrouvent dans les urines, à moins qu'elles ne soient susceptibles de réagir sur certains principes de l'organisme pour donner des composés insolubles. Les sels métalliques sont dans ce cas, car ils produisent des précipités avec les matières albuminoïdes.

398. Les substances non précipitables dans l'organisme et d'une oxydation difficile, comme les chlorures, les iodures, les sulfates, les nitrates, l'urée, la quinine, la plupart des matières odorantes et colorées, se retrouvent inaltérées dans l'urine. Au contraire, les corps oxydables subissent dans l'organisme les transformations qu'ils éprouvent sous l'influence des réactifs oxydants; les sulfures alcalins sont transformés en sulfates, les sels organiques alcalins en carbonates, l'acide benzoïque et l'acide cinnamique en acide hippurique, l'acide urique en urée, la salicine en saligénine et en acide salicylique. L'oxydation de certaines matières est plus complète; elle donne naissance à l'acide carbonique et à l'eau, c'est-à-dire aux produits ultimes de l'oxydation des corps organiques : la mannite est dans ce cas. Il en est probablement de même pour beaucoup de substances qui ne se retrouvent jamais dans la sécrétion urinaire, même après une ingestion abondante : l'alcool, l'éther, les résines, diverses essences, la matière colorante des feuilles, du tournesol, de la cochenille et de l'orcanette, la théine, l'amygdaline, l'aniline, le camphre, etc.

399. La rapidité du passage des corps dans l'urine est liée à leur solubilité. L'iodure de potassium se trouve dans l'urine quelques minutes après qu'il a été administré. Il faut plus de temps pour que l'urine prenne l'odeur qui se développe après l'ingestion des asperges et la respiration des vapeurs d'essence de térébenthine.

400. *Principes du séné, de la rhubarbe, du semen-contra.* — Ces matières ainsi que celles qui renferment de l'acide *chrysophanique* colorent l'urine en brun et peuvent simuler une urine ictérique. On les distingue en ce que ces urines n'offrent pas la réaction de Gmélin, et qu'elles virent au rouge sous l'influence des alcalis caustiques.

CALCULS URINAIRES.

401. **Aspect physique.** 1° *Acide urique.* — Forme arron-

die, couleur brune ou rougeâtre, cassure terreuse ou partiellement cristalline. Lorsqu'on les scie on obtient une poudre analogue à la sciure de bois.

2° *Urate d'ammoniaque.* — Ces calculs sont petits, de couleur argileuse ou cendrée, de cassure terreuse. Ils sont formés de couches concentriques.

3° *Cystine.* — Calculs volumineux, jaune pâle, arrondis, lisses, luisants, cristallisés.

4° *Oxalate de chaux.* — Ces calculs sont appelés calculs *muraux*, parce qu'ils ressemblent aux fruits du mûrier par leur surface recouverte de tubercules arrondis. Ils sont gris, quelquefois brun foncé, à cause de la matière organique qui les recouvre. Leur cassure est grenue, quelquefois cristalline (*fig.* 117).

5° *Phosphate ammoniaco-magnésien.* — Ces calculs sont blancs, cristallins, demi-transparents, recouverts de petits cristaux brillants; ils se pulvérisent très facilement. Ces cristaux sont des prismes (*fig.* 116).

6° *Phosphate de chaux.* — Ils sont blancs, amorphes, formés de lamelles superposées.

402. Le tableau suivant indique la méthode à suivre pour reconnaître les différents calculs. Nous dirons cependant que ces calculs ne sont pas toujours formés d'une seule substance; on les trouve assez fréquemment composés de plusieurs matières différentes. Ces réactions s'appliquent aux dépôts urinaires.

403. **Essai chimique.** — Pour opérer, on prend un petit fragment du calcul, que l'on réduit en poudre, et on en soumet, successivement plusieurs portions aux réactions suivantes.

- On en chauffe une petite quantité lentement et faiblement sur une lame de platine.
  - Ou bien il se volatilise entièrement.
    - Il ne dégage pas d'ammoniaque quand on le chauffe avec de la soude dans un tube bouché.
      - Il se dissout dans l'acide azotique. La liqueur évaporée présente une nuance rougeâtre qui prend une teinte violette magnifique en présence de la vapeur d'ammoniaque. — **Acide urique.**
    - Il dégage de l'ammoniaque quand on le chauffe dans un tube bouché avec de la soude.
      - Le produit présente la même réaction avec l'acide azotique et l'ammoniaque. — **Urate d'ammoniaque.**
  - Il brûle en dégageant une vive odeur alliacée. . .
    - Ils se dissolvent dans les carbonates de potasse et de soude. — **Cystine.**
    - Ils ne se dissolvent pas. . . . . . — **Xanthine.**
  - Ou bien il laisse un résidu; on le mouille avec quelques gouttes d'eau.
    - La liqueur est alcaline . . . . — **Oxalate de chaux.**
    - La liqueur n'est pas alcaline; on ajoute un excès d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique.
      - Il ne se dissout pas. . . . . — **Silice.**
      - Il se dissout. On chauffe la matière pulvérisée avec un excès de potasse ou de soude.
        - Il se dégage de l'ammoniaque. — **Phosphate ammoniaco-magnésien.**
        - Il ne se dégage pas d'ammoniaque. — **Phosphate de chaux.**

Cette indication étant obtenue on essayera en détail les caractères donnés plus haut pour ces diverses substances (401, 314, 118, 170, 166, 413).

SÉCRÉTIONS CUTANÉES.

404. On comprend sous ce titre les produits des follicules sébacés, des glandes de Meibomius, le cérumen des oreilles, la chassie des yeux.

Ces matières contiennent une substance albuminoïde mal connue, des corps gras neutres (stéarine, oléine), des cellules de l'épiderme, de l'épithélium et d'autres cellules renfermant de petits grains foncés, du chlorure de sodium, du chlorhydrate d'ammoniaque, des phosphates alcalins et terreux.

SUEUR.

405. La sueur est un liquide sécrété à la peau par de petites glandes, dites *sudorifères*. Ces glandes sont des tubes contournés sur eux-mêmes et partant d'un cul-de-sac situé dans le tissu sous-dermique. Leur nombre est très grand. La quantité de cette sécrétion n'est pas bien déterminée ; cependant on sait qu'elle est assez forte, et on admet qu'elle est plus de la moitié de l'exhalation pulmonaire.

On obtient ce liquide en pressant des éponges contre la peau en transpiration et en lavant ensuite ces éponges avec de l'eau.

La sueur est un liquide acide, d'une odeur variable avec les individus, d'une saveur salée. Elle renferme 1 à 2, 5 pour 100 de substances fixes à 100°. Le chlorure de sodium mélangé de chlorure de potassium forme près des 2/3 de ce résidu ; on n'y trouve pas de phosphates alcalins. Elle doit son acidité aux acides inférieurs de la série grasse ; le plus abondant est l'acide formique associé à de petites quantités d'acide acétique et d'acide butyrique. M. Favre y a signalé l'existence d'un acide particulier (acide *sudorique*).

La sueur contient des matières grasses, provenant des glandes sudorifères et sébacés, et une matière azotée, peut-être l'urée, qui se change en sels ammoniacaux. La sueur du visage renferme une proportion notable de ce corps dans l'urémie.

La sueur paraît laiteuse parce qu'elle est chargée de cellules épithéliales. Elle renferme de l'azote et de l'acide carbonique.

Quelques substances, comme l'acide benzoïque, l'iodure de potassium, passent dans la sueur.

SPERME.

497. Le sperme est visqueux, opaque, plus lourd que l'eau, doué d'une odeur forte. La chaleur ne le coagule pas, l'alcool le précipite, les acides le dissolvent.

Il est formé d'une liqueur incolore dans laquelle nagent une foule d'animalcules spéciaux, nommés *spermatozoïdes*. Ces êtres chez l'homme ont une tête ronde ou ovale à laquelle est soudé un corps ayant l'aspect d'un fil qui va en s'amincissant.

Longueur du corps.....	0mm.,042 environ.
Longueur de la tête....	0mm.,0045.
Largeur de la tête......	0mm.,0018.

La liqueur séminale se gélatinise après son émission ; cet effet est attribué à une matière albuminoïde, appelée la *spermatine*.

Cette substance ressemble à la globuline et à la mucine. La chaleur ne coagule pas ses dissolutions. Elles se troublent par l'addition de l'acide acétique, dont un excès redissout le précipité. Les solutions précipitent par le cyanure jaune et par l'acide nitrique. Si on les évapore à sec la matière ne se dissout plus dans l'eau, mais elle se dissout dans les liqueurs alcalines très diluées.

La propriété fécondante appartient aux animalcules ; ils se conservent longtemps dans l'urine et même à l'état desséché. Si on humecte un linge imprégné de sperme sec, et qu'on le place sur le porte-objet du microscope, on aperçoit les spermatozoïdes intacts. Les taches de sperme chauffées légèrement pendant quelques minutes se colorent en jaune foncé.

La liqueur séminale contient en suspension, outre ces animalcules, des grains blancs, des corpuscules muqueux et des cellules d'épithélium. Elle renferme en dissolution, outre la spermatine, de la [illegible] (467), divers corps gras, de la soude qui la rend alcaline, du chlorure de sodium et des phosphates.

MUCUS. SÉROSITÉS.

498. Les mucus et les sérosités sont des liquides dont le principal rôle est de favoriser le jeu des organes. Néanmoins, ils peuvent avoir une action chimique, car on a constaté que la sa-

live des glandes sous-maxillaires ne transforme l'amidon en sucre qu'avec le secours du mucus buccal.

Le mucus est sécrété par les membranes muqueuses directement ou par des follicules spéciaux.

C'est un liquide visqueux, filant, renfermant des cellules d'épithélium et de petits corpuscules incolores peu nombreux dans l'état normal et qui augmentent beaucoup lorsque les muqueuses sont enflammées. La composition des divers mucus du corps présente des différences encore mal déterminées.

On appelle *mucine* le principe mal connu qui lui communique la faculté de filer. On la précipite par l'acide acétique (391).

Le liquide trouble est lavé sur un filtre avec de l'acide acétique étendu tant que l'eau précipite par le cyanure jaune, puis avec de l'eau pure. La matière est traitée alors par de l'eau de chaux, et la mucine est précipitée de la solution par de l'acide acétique. Ce corps est précipitable par l'alcool et par les acides étendus et soluble dans les alcalis et les oxydes alcalino-terreux.

Il se distingue facilement de l'albumine (391).

MUCUS DES NARINES.

Eau	933,7
Mucine	53,3
Lactate et extrait soluble dans l'alcool	3,0
Extrait soluble dans l'eau et phosphates	3,5
Chlorures alcalins	5,6
Soude	0,9
	1000,00

(*M. Vasse.*)

Les sérosités ont pour but de lubréfier les surfaces du corps frottant les unes contre les autres ; elles sont sécrétées par de petites poches dans les membranes séreuses. La composition varie un peu avec les organes ; on y trouve d'ordinaire de l'albumine, du mucus, de la soude.

La *synovie* est la sérosité qui lubréfie les os en contact. Elle est épaisse, légèrement alcaline. Elle différerait du mucus par la présence de l'albumine. D'après Berzélius elle renferme :

Eau	926
Albumine	64
Matières extractives et sels solubles	6
Phosphate de chaux	1,5

ANALYSE DU LIQUIDE DE L'HYDROCÉPHALE.

Mucus avec une trace d'albumine	0,112
Soude	0,124
Chlorure de sodium	0,664
— de potassum et sulfate de potasse	traces
Phosphate de chaux	traces
— de magnésie	traces
— de fer	0,020
Eau	99,080
	100,000

(*M. Marcet.*)

ANALYSE DU LIQUIDE D'HYDROPIQUE.

Albumine	2,38
Urée	0,42
Chlorure de sodium	0,81
Carbonate de soude	0,21
Phosphate de soude avec des traces de sulfate de soude	0,06
Substance muqueuse	0,89
Eau	95,23
	100,00

(*M. Marchand.*)

SÉROSITÉ DES VÉSICATOIRES.

Albumine coagulable	5.25
— plus soluble dans l'eau	0,50
Sels	0,26
Eau	93,99
	100,00

(*Brardes et Reimann.*)

LAIT.

409. Le lait est une sécrétion qui a pour but de nourrir les jeunes mammifères pendant les premiers temps de leur vie extérieure. Il se produit chez la femelle après la parturition, pendant un temps variab[illegible] une abondance et une richesse diverses suivant l[illegible] l'état de santé de l'individu.

La quantité moyenne de lait fournie par une femme est de 1300 grammes par vingt-quatre heures.

Il est sécrété par des glandes en grappes, appelées *mamelles*. Il renferme les quatre classes d'éléments dont la réunion forme un aliment complet : fait nécessaire, car le jeune être n'a pas d'autre nourriture.

C'est un liquide blanc, opaque, inodore à froid, légèrement sucré. Sa densité varie peu :

Lait de femme	1,0320
— vache	1,0300
— chèvre	1,0341
— ânesse	1,0355
— brebis	1,0409

Le lait de femme est alcalin. Le lait des herbivores possède habituellement la même réaction. Celui des carnivores serait acide; mais il s'acidifie tellement vite, une fois extrait, qu'il est difficile de se prononcer d'une manière absolue.

Le lait est formé par un liquide à peu près incolore et transparent, dans lequel nagent des globules graisseux, opaques, en nombre immense. Ces globules ne sont visibles qu'au microscope, leur grosseur oscille entre $0^{mm},0027$ et $0^{mm},0041$. Ils sont opaques, et c'est à eux qu'est due l'opacité du lait. Les corps gras dont ils sont formés sont vraisemblablement enfermés dans une membrane albuminoïde; si l'on ajoute à du lait un peu de potasse puis de l'éther, l'alcali dissout la membrane, l'éther absorbe le corps gras, et le lait se change en une liqueur limpide. Placez du lait sous le microscope, mouillez-le avec une goutte d'acide acétique, vous verrez la membrane s'attaquer et le corps gras suinter aussitôt, tandis que si l'on agite simplement avec de l'éther, les globules restent sans s'altérer.

Cependant M. Robin admet que les globules du lait n'ont pas d'enveloppe spéciale, mais qu'ils sont entourés par une couche mince d'une matière savonneuse formée de corps gras, de sels et d'un corps albuminoïde.

On rencontre encore dans le lait pendant diverses maladies de petites agglomérations, à forme irrégulière, formées par des corps gras soudés au moyen d'une substance protéique. Ces corpuscules se trouvent toujours dans le lait de la femme pendant les trois ou quatre jours qui suivent la naissance de l'enfant; ce lait prend le nom de *colostrum*.

Le lait abandonné à lui-même se sépare en deux couches : celle du haut est formée par la réunion des globules, elle constitue la *crème*; celle du bas forme un liquide blanc, légèrement bleu, qu'on appelle le *lait écrémé*.

Lorsqu'on soumet le lait à un battage énergique et prolongé les globules se soudent, se séparent du liquide, et l'on obtient le beurre. Les corps gras du lait sont formés de plusieurs principes. On y a trouvé :

de la butyrine, de la caproïne, de la caprine, environ	2,
de l'oléine	30,
de la margarine	68.
Peu de stéarine.	

Mais ces proportions doivent être très variables.

La moyenne du beurre est de 2,42 p. 100 chez la femme. Elle oscille entre 2,80 et 3,50 dans le lait de vache.

Suivant divers expérimentateurs, la margarine serait très impure; elle contiendrait de la stéarine, de la myristine et même d'autres principes.

La couche inférieure renferme diverses substances, dont les principales sont :

La caséine, matière albuminoïde étudiée précédemment (348): e lait en renferme davantage après une nourriture azotée qu'après une nourriture végétale ;

Le sucre de lait (331);

Divers sels, et notamment des phosphates et surtout du phosphate de chaux (401). Les sulfates ne s'y trouvent pas.

Le lait abandonné à l'air perd rapidement sa réaction alcaline et devient acide. Il se coagule alors. Cet effet est dû à de l'acide lactique qui se produit spontanément dans le lait. Il est formé par une fermentation désignée sous le nom de fermentation *lactique* (320). Le sucre de lait est la matière qui se transforme en acide lactique avec le concours de la substance protéique.

Le coagulum est formé par la caséine et la matière grasse; le liquide qui se sépare est connu sous le nom de *petit-lait*.

C'est un alcali, la soude, qui maintient la caséine en dissolution dans le lait frais, et l'on conserve du lait pendant un temps très long en y ajoutant quelques millièmes d'un bicarbonate alcalin. Au contraire, le lait se caille si on l'additionne d'acide acétique ou d'un autre acide.

Outre les acides, un grand nombre de substances possèdent la faculté de coaguler la caséine, c'est-à-dire de cailler le lait. Tels sont l'alcool, le tannin, divers sels, plusieurs végétaux non acides, les fleurs d'artichaut, de chardon, la grassette (*pinguicula vulgaris*) qui le rend filant, et surtout la présure, substance que l'on retire de la caillette des jeunes veaux. Une partie de présure coagule trente mille parties de lait, et les vases en bois qui ont contenu de la présure, dont on se sert dans les laiteries, servent très longtemps à cette opération sans qu'on soit obligé d'en rajouter. D'après certains expérimentateurs, la présure agit en changeant une certaine quantité de sucre de lait en acide acétique; suivant d'autres cette transformation serait produite par une substance albuminoïde, nommé la *chymosine*. Le caillé du lait sert à faire les fromages.

La nature de l'alimentation influe sur la nature et sur la quantité de cette sécrétion. Le beurre augmente si les aliments sont très chargés de principes gras et lorsque l'alimentation est végétale. Une nourriture animale ou mixte diminue la proportion de beurre, et augmente la proportion de caséine et de sucre.

Le jeûne diminue la sécrétiou. Le lait est pauvre en sucre et en sels, il s'enrichit en graisse et en caséine.

L'iodure de potassium ingéré passe dans le lait.

Pendant certaines affections des glandes mammaires on rencontre dans le lait des corpuscules de mucus, divers infusoires, de la fibrine, des débris d'épithélium. L'albumine existe dans le lait lorsque des glandes mammaires sont le siège d'une inflammation. L'urée y passe dans la maladie de Bright.

COMPOSITION DU LAIT, D'APRÈS M. BOUSSINGAULT.

	Femme.	Vache.	Anesse.	Chèvre.	Jument.	Chienne.
Eau..................	88,4	87,4	90,5	82,0	89,63	66,30
Beurre................	2,5	4,0	1,4	4,5	traces	14,75
Sucre de lait et sels solubles..............	4,8	5,0	6,4	4.5	8,75	2,95
Caséum, albumine et sels insolubles.......	3,8	3,6	1,7	9,0	1,60	16,00
	99,5	100,0	100,0	100,0	99,98	100,00

COMPOSITION DU LAIT D'UNE FEMME A DIVERSES ÉPOQUES, D'APRÈS SIMON.

Jours après l'accouchement.	Pesanteur spécifique.	Eau.	Résidu sec.	Caséine.	Sucre.	Beurre.	Sels fixes.
2	1,0320	82,80	17,20	4,00	7,00	5,00	0,316
10	1,0316	87,32	12,68	2,12	6,24	3,46	1,180
17	1,0300	88,38	11,62	1,96	5,76	3,14	0,166
18	1,0300	89,32	10,10	2,57	5,23	1,80	0,200
24	1,0300	88,36	11,64	2,20	5,20	2,64	0,178
67	1,0340	89,90	10,68	4,30	4,50	1,40	0,274
74	1,0320	88,60	11,40	4,52	3,92	2,74	0,287
82	1,0345	91,40	8,60	3,55	3,95	0,80	0,240
89	1,0330	88,06	11,94	3,70	4,54	3,40	0.250
96	1,0334	96,04	10,96	3,85	4.75	1,90	0,270
102	1,0320	90,20	9,80	3,90	4,90	0,80	0,208
109	1,0330	89,00	11.10	4,15	4,30	2,20	0,276
117	1,0344	89,10	10,90	4,20	4,40	2,00	0,268
132	1,0340	86,14	13,86	3,10	5,20	5,40	0,235
136	1,0320	87,36	12,64	4,00	4,00	3,70	0,270

D'après Berzélius, le lait de vache écrémé contient :

Caséine avec un peu de beurre	2,600
Sucre de lait	3,500
Extrait alcoolique, acide lactique, lactates	0,600
Chlorure de potassium	0,170
Phosphate alcalin	0,025
— de chaux, chaux combinée avec la caséine, magnésie et traces d'oxyde de fer	0,230
Eau	92,875
	100,000

La crème analysée par le même chimiste lui a donné :

Beurre obtenu par le battage	4,5
Caséine obtenue par la coagulation du lait de beurre	3,5
Sérum	92,0
	100,0

ESSAI DU LAIT.

410. Le lait étant une nourriture trés répandue pour les personnes de tous les âges, et l'aliment à peu près exclusif des enfants, on a le plus grand intérêt à empêcher ses falsifications. Elles ont été très nombreuses, mais comme on a appris à les déceler facilement, on se contente aujourd'hui, — et l'usage en est fréquent, — de l'étendre d'eau.

Si le lait est falsifié avec de la fécule, de la farine, de l'amidon, du son en décoction, on reconnaît ces matières par la solution d'iode (340).

Si le lait est additionné de glucose, on le décèle en ajoutant au lait, ou mieux au sérum, un peu de levure de bière; dans ce cas il fermente aussitôt, et on obtient un dégagement d'acide carbonique.

On a vu ajouter des fleurs de souci, du safran, du caramel, des jaunes d'œuf pour tromper sur la quantité de crème. On l'a additionné de blancs d'œufs pour lui permettre de mousser comme le fait du lait pur. On a employé de la gomme, du sucre, des émulsions, des cervelles battues dans de l'eau.

1° **Densité.** — On peut employer le galactomètre de MM. Chevalier et Henry ou mieux le lactodensimètre de Quevenne : ce sont des aréomètres portant chacun deux échelles, l'une pour le lait à l'état naturel, l'autre pour le lait écrémé : Le galactomètre indique 100° dans les bons laits, 110° dans ceux qui sont très riches; si l'appareil n'indique pas 95° le lait peut être considéré comme étendu d'eau. Le lactodensimètre marque 1,000 dans l'eau pure à 4°, 1,029 à 1,035 dans les bons laits; les deux derniers chiffres de ces nombres sont seuls indiqués sur la tige. A la rigueur, il faut se servir des tables de Quevenne lorsqu'on n'opère pas à 15°, mais souvent on s'en passe, et l'on admet que la densité augmente ou diminue de 1° pour une variation de 5° dans la température.

2° **Crémomètre de Quevenne.** — Cet appareil consiste en une éprouvette à pied divisée en 100 parties. On la remplit jusqu'en haut, au trait 0, et on abandonne le lait au repos pendant vingt-quatre heures. La crème se réunit à la surface et doit descendre jusqu'au trait 10.

3° **Lactobutyromètre de M. Marchand.** — Cet appareil

est un tube bouché par une extrémité, divisé par des traits en trois parties égales de 10 centimètres cubes chacune. Les quatre centimètres les plus élevés de la capacité supérieure sont divisés en dixièmes de centimètre cube, et les divisions s'élèvent un peu au-dessus du trait supérieur.

Pour opérer, on remplit la capacité inférieure avec le lait, on y ajoute une ou deux gouttes de soude caustique à 36°, puis on agite. On remplit la seconde partie avec de l'éther et on agite. Enfin, on verse de l'alcool à 80° ou 85° dans la troisième capacité et l'on agite encore.

On maintient pendant quelques instants le tube dans un bain d'eau chauffé à 40° et on le laisse au repos. Le beurre monte à la surface; quand la couche grasse a cessé d'augmenter, on note le nombre de divisions. Chacune correspond à 2gr,35 de beurre par litre; on ajoute 12gr,60 au résultat, parce que l'expérience a montré que c'est la quantité de beurre par litre de lait correspondant au corps gras qui s'est dissous dans l'alcool éthéré. Un bon lait contient au moins 30gr de beurre par litre.

4° **Dosage du sucre**, 1° *par la liqueur cupro-alcaline.* — On prend 20gr de lait, on les étend de 60cc d'eau et on met le mélange dans une burette graduée. D'autre part, on verse dans un matras ou dans une capsule de porcelaine 10cc de liqueur cupro-alcaline et 30cc d'une solution de potasse faite avec 100gr de potasse solide par litre. Puis on fait l'essai comme nous l'avons indiqué avec détail (392.)

Il sera bon de titrer la liqueur de temps en temps avec 1gr de sucre de lait pur qu'on dissout dans 200cc d'eau. 20cc de liqueur cupro-alcaline bien préparée représentent 0gr,143 de sucre de lait et 0gr,100 de sucre de cannes.

2° *Par le saccharimètre.* — On coagule le lait vers 50° par quelques gouttes d'acide sulfurique, on filtre, on ajoute à la liqueur quelques gouttes de sous-acétate de plomb, et l'on filtre de nouveau.

Ce liquide est essayé au saccharimètre. M. Poggiale, ayant constaté que 201,90 est la quantité de sucre de lait qui, dissoute dans l'eau distillée et portée au volume de 1 litre, produit une déviation de 100°, on aura la quantité de sucre par litre au moyen de la proportion suivante. Soit 29 la déviation observée on aura :

$$\frac{100}{201,90} = \frac{29}{x}; \text{ d'où } x = 58^{gr.},50.$$

Souvent le lait ne dévie que de 20 à 23 divisions; il devrait atteindre environ 28.

En résumé, si l'on avait des essais de lait à faire, voici comment nous conseillerions d'opérer.

1° On prend la densité au densimètre Quevenne ou par la méthode du flacon.

2° On évapore 20^{cc} de lait dans une capsule de porcelaine, on sèche à 100° et on prend le poids du résidu.

3° On attend quelques heures pour que la matière ait repris de l'eau à l'air parce que, si on veut détacher la substance sèche, elle se projette de toutes parts. On met la matière dans un tube effilé par le bas sur un petit tampon de coton, et on la lave trois ou quatre fois à l'éther à 62°.

On saura si l'épuisement est complet en recueillant sur du papier à filtre une goutte de l'éther qui coule et en l'agitant quelques instants à l'air. Si l'éther contient encore du corps gras le papier sera transparent, comme il l'est quand on y laisse tomber de l'huile.

On laisse l'éther s'évaporer à la température ordinaire, on porte à 100° dans l'étuve pour chasser l'eau, et on pèse le corps gras qui forme le résidu.

4° La matière, épuisée à l'éther, restée dans le tube, est incinérée dans la moufle à une température ne dépassant pas le rouge sombre, et on pèse les cendres.

5° On pourra enfin doser le sucre de lait.

TISSUS.

411. Cellule. — La cellule est l'élément le plus simple de l'organisme. Son volume est très petit, sa forme est variable (*sphérique ou discoïde dans les globules du sang, plane ou cylindrique*, etc.). Il n'existe pas toujours d'enveloppe et sa nature varie. Elles contiennent un ou plusieurs noyaux; quand elles sont jeunes elles renferment un liquide filant (*protoplasma*); si elles sont anciennes on y trouve diverses matières provenant, soit de modifications du protoplasma, soit de l'introduction de matières étrangères.

Le protoplasma se coagule après la mort; il paraît identique à la myosine. Il renferme diverses matières, albuminoïdes grasses et salines.

Les cellules naissent, grandissent, se modifient, créent d'autres cellules et meurent.

Tissu conjonctif. — On donne ce nom au tissu le plus répandu dans l'organisme, car il comprend le derme, la pie-mère, les membranes séreuses, fibreuses, les ligaments, les tendons, les aponévroses, les plexus choroïdes de l'œil, la pulpe dentaire, les enveloppes des cellules nerveuses, des vaisseaux, les ligaments jaunes de la colonne vertébrale, les ligaments et les enveloppes des nombreux viscères.

Toutes ces matières, auxquelles il faut joindre la partie organique des os, sont nettement caractérisées par l'action que l'eau détermine sur leur constitution. Elles se dilatent d'abord, prennent l'aspect de gelée ensuite, et enfin elles se dissolvent en donnant de la gélatine qui se prend en matière de consistance tremblante par le refroidissement. Les acides minéraux étendus, les alcalis dilués activent cette transformation. On admet dans ce tissu l'existence d'une substance (*collogéne*, *glutine*, *géline*) analogue si non identique à l'osséine qui, au contact de l'eau, fournirait la gélatine.

Le tannin, le bichlorure de mercure forment avec ces matières des combinaisons imputrescibles.

Le tissu cellulaire se prend en gelée transparente et invisible sous l'influence de l'acide acétique concentré; mais la fibre n'est pas attaquée, car si l'on sature l'acide par de l'eau ammoniacale elle reparaît avec son aspect ordinaire.

Les *fibres élastiques* se présentent sous forme de rubans roulés en spirales portant des noyaux. Elles sont abondantes dans les ligaments jaunes de la colonne vertébrale. Ces fibres ne se dissolvent pas, même après une ébullition de soixante heures. Elles ne sont pas susceptibles de fournir de la gélatine.

L'acide chlorhydrique les dissout en brunissant. Avec l'acide sulfurique elles donnent de la leucine, et non de la gélatine. Pour obtenir ces fibres on fait bouillir le tissu cellulaire avec de l'eau, puis avec de l'acide acétique, et on met le résidu en macération avec une solution alcaline étendue.

Le *tissu des membranes muqueuses* diffère du tissu conjonctif ordinaire, car par l'ébullition avec l'eau il ne donne pas de gélatine. Le plasma de ces tissus ne contient pas de lymphe, mais de la mucine.

Le *tissu réticulaire* qui recouvre le derme est constitué par des vaisseaux et des nerfs. Il contient le pigment, substance colorante de la peau. Ce tissu ne se reproduit pas comme l'épiderme

et le derme; aussi quand la peau a été détruite est-il remplacé par du tissu cellulaire, et la cicatrice provient de ce que ce dernier tissu est incolore.

L'*épiderme*, qui, réuni au tissu réticulaire et au derme, forme la peau, fournit de la gélatine par l'action de l'eau bouillante. L'acide sulfurique le ramollit et le dissout, l'acide nitrique le colore en jaune, les alcalis le dissolvent, les sulfures le brunissent, les sels d'argent le noircissent.

L'épiderme est percé de petites ouvertures qui donnent passage à la sueur, à des corps gras, et à des poils (cheveux, cornes, plumes suivant les cas). Les glandes sudorifères et sébacées se trouvent dans la peau.

L'épiderme, les cheveux, les poils, les plumes, les ongles, les cornes, l'épithélium ont une composition presque identique :

	Épiderme.	Épithélium.	Cheveux et poils.	Ongles.	Plumes.	Corne.
Carbone..........	50,34	51,53	50,00	51,09	52,42	50,94
Hydrogène........	6,81	7,03	6,40	6,82	7,21	6,65
Azote.............	17,22	16,64	17,00	17,00	17,89	16,28
Oxygène et soufre..	25,63	24,80	26,60	25,18	22,48	26,13
	100,00	100,09	100,00	100,00	100,00	100,00

Les tissus *cornés* sont formés par des cellules à noyaux qui se sont soudées, puis desséchées. En effet lorsqu'on traite ces divers tissus par des solutions alcalines, on aperçoit des cellules ovoïdes à noyaux. L'acide sulfurique met également cette structure en évidence.

L'acide acétique est à peu près sans action sur le tissu corné. Ce tissu fournit environ 1 à 1,5 pour 100 de cendres.

La corne traitée par la potasse en fusion et par l'acide sulfurique étendu fournit de la tyrosine et de la leucine (345).

L'acide chlorhydrique la bleuit, l'acide nitrique la jaunit, l'eau régale l'attaque avec énergie.

Les plumes possèdent les mêmes propriétés générales. La couleur des plumes est due à divers pigments, solubles rarement dans l'eau bouillante, quelquefois dans l'ammoniaque, ordinairement dans l'alcool. Elles renferment ordinairement moins d'oxygène et plus de silice que la corne et les tissus analogues.

Les cheveux ont aussi la même composition et les mêmes caractères chimiques. Ce sont des tubes cylindriques formés par une substance fibreuse recouverte d'écailles imbriquées.

Leur coloration est due à des huiles de couleur variable. Avec

l'âge la sécrétion huileuse colorée cesse de se produire, et les cheveux blanchissent; la teinte blanche paraît due à ce que le tube ne renferme aucune sécrétion et qu'il est rempli d'air. Les corps gras des cheveux sont formés par des acides volatils de la sueur et par de la margarine, de l'oléine et de l'acide stéarique.

Les cheveux renferment 0,5 à 2 pour 100 de matières minérales contenant une proportion notable de fer et de petites quantités de silice.

Tissu cartilagineux. Les cartilages sont formés par un tissu flexible, dont la composition moyenne s'éloigne peu de celle des substances précédentes :

	Cartilage des côtes.
Carbone	50,91
Hydrogène	6,96
Azote	14,90
Oxygène	27,23
	100,00.

Ce tissu n'est pas homogène, on y observe au microscope une substance incolore et des cellules renfermant des noyaux avec des nucléoles. La matière de ces cellules est différente de la substance gélatineuse enveloppante; ainsi elle ne se dissout pas dans l'eau bouillante même sous l'influence de la pression.

La substance cartilagineuse proprement dite fournit, par l'action de l'eau bouillante, une matière qui se rapproche de la gélatine par sa composition, mais qui en diffère par divers caractères, et notamment en ce qu'elle précipite par les acides, par l'acétate de plomb et par l'alun, tandis que la gélatine (416) ne donne pas de dépôt en présence de ces réactifs. On la désigne sous le nom de *chondrine*. La chondrine dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle fournit une variété de glucose (*chondroglucose*) et des substances azotées mal définies.

On a établi dans ces temps derniers une distinction entre les cartilages dont nous venons de parler, et les fibro-cartilages. Ces derniers renferment en plus une matière fibreuse privée de noyaux. Ce corps diffère de la substance ordinaire des cartilages, car il produit sous l'influence de l'eau bouillante une matière qui précipite à peine par le tannin. Le fibro-cartilage du genou doit encore être distingué des précédents, parce qu'il donne de la gélatine par l'action de l'eau bouillante.

Le tissu cartilagineux contient 55 à 70 pour 100 d'eau, 2 à 5 pour 100 de corps gras, et 3 à 6 pour 100 de substances minérales.

412. **Tissu nerveux.** — Il se compose des nerfs, des ganglions, du cerveau et de la moelle épinière. On y observe des cellules et des tubes cylindriques. Ceux-ci sont formés d'une enveloppe de tissu conjonctif, et d'une substance médullaire (*myéline*), à demi liquide, très réfringente, que l'on voit s'écouler quelquefois quand un nerf vient d'être coupé. Ces tubes se réunissent en faisceaux qui sont enveloppés d'une membrane incolore, brillante et fibreuse, appelée *névrilème*. On met en évidence l'existence de cette membrane en traitant des faisceaux nerveux par une solution froide et étendue de potasse caustique qui dissout toute la substance nerveuse, sauf le névrilème. Cette membrane se dissout au contraire dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique concentrés; elle n'est pas jaunie par l'acide nitrique.

Les ganglions des centres nerveux sont formés par des cellules de dimensions variables, composés d'une enveloppe très mince et d'un noyau contenant un liquide épais où se trouvent des granules en suspension.

Les solutions alcalines concentrées attaquent et dissolvent les cellules et les tubes nerveux. Les acides minéraux concentrés diminuent la longueur et augmentent le diamètre des fibres. La solution d'iode dans l'eau les colore en jaune clair. Un mélange des nitrates de mercure au minimum et au maximum leur donne de la rigidité et de la ténacité.

La réaction des nerfs paraît être neutre pendant la vie, elle devient acide après la mort, enfin, au moment ou la putréfaction se déclare, une réaction alcaline se manifeste.

Divers travaux exécutés dans ces temps derniers sur la matière des nerfs et du cerveau ont montré qu'on était loin d'en connaître complètement la composition. M. Liebreich y a signalé l'existence d'une substance phosphorée, appelée le *protagon*, qui se trouve en petite quantité dans le sang. Il se dédouble par l'action d'une solution de baryte bouillante en divers acides gras et en une base nommée la *névrine* par M. Liebreich. M. Ad. Bœyer a établi que cette dernière substance dérive de l'hydrate d'oxéthylammonium par la substitution de trois équivalents de méthyle à trois équivalents d'hydrogène, et que sa formule est :

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)^3\\(C^4H^4)HO^2\end{matrix}\right\}AzO^2H.$$

M. Wurtz a fait la synthèse de cette base par l'addition des éléments de la triméthylamine à ceux du glycol monochlorhydrique :

$$C^4H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\HO^2\end{matrix}\right. + Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right. = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\(C^4H^4)HO^2\end{matrix}\right\}AzCl.}_{\text{chlorure de triméthyl-oxéthylammonium.}}$$

Ce sel et la base qu'on en extrait sont identiques avec le chlorhydrate de névrine et avec cette base naturelle. Nous avons indiqué (353) que cette base avait été découverte d'abord par M. Strecker dans le foie, et qu'il l'avait désignée par le nom de *choline* : c'est le nom qu'il conviendrait de lui donner. Elle existe aussi dans le jaune d'œuf (406.)

M. Müller a retiré du cerveau un corps azoté neutre qu'il a nommé la *cérébrine*. Pour l'obtenir on coagule par la chaleur l'extrait aqueux de la matière du cerveau; on sépare ce coagulum, on le lave à l'eau, on le traite à l'ébullition par un mélange d'alcool et d'éther, puis on filtre bouillant : il se sépare des flocons blancs, qui renferment de la cholestérine, de la lécithine (406) et de la cérébrine. On traite cette matière par de l'éther froid, qui dissout la cholestérine et la substance grasse, et qui laisse la cérébrine à l'état insoluble. Cette matière est alors redissoute dans l'alcool bouillant, et la solution, soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer une poudre blanche, neutre, insoluble dans l'eau et dans les alcalis, soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillants. Cette matière a pour formule $C^{34}H^{33}AzO^6$. Elle se dissout dans l'acide sulfurique en se colorant d'une teinte pourpre. Elle se résinifie en présence, de l'acide chlorhydrique, et se transforme au contact de l'acide nitrique bouillant en une huile qui se solidifie par le refroidissement.

Il existe dans le cerveau des albuminates, de l'acide lactique, de la xanthine, de l'hypoxanthine, de la leucine, de l'inosite, de l'acide urique et diverses matières salines contenant surtout des phosphates de soude, et de potasse et des chlorures. Ces sels constituent près de 5 p. 100 du poids du cerveau desséché. Quand le cerveau travaille, l'élimination du phosphore paraît être plus grande que pendant le repos, car la quantité de phosphates alcalins augmente dans l'urine.

La composition de la moelle épinière, de la moelle allongée, des fibres et des ganglions nerveux est très rapprochée de celle de la matière cérébrale. La moelle allongée est la partie qui renferme le plus de graisse.

Tissu musculaire. — Les muscles constituent un tissu rougeâtre, contractile, formé de cellules fusiformes allongées, et de filaments, portant des stries, constitués par une enveloppe externe, nommée le sarcolemme et par une substance interne de laquelle on retire une variété de fibrine (347).

Les fibres sont baignées par un liquide qu'on peut considérer comme le plasma des muscles. Pour le préparer, d'après Kühne, on enlève les muscles d'un animal récemment sacrifié, et on les refroidit à 7° au-dessous de 0° jusqu'à ce qu'ils deviennent très fragiles. On les broie dans un mortier bien refroidi et on les comprime énergiquement à la presse. Il s'en écoule un liquide qu'on jette sur un filtre reposant dans un entonnoir placé au milieu d'un mélange réfrigérant. Le liquide passe fort lentement. Il est opalin, teinté de jaune, visqueux, alcalin. Il se coagule à la température ordinaire en donnant la myosine (347) que l'on obtient en faisant tomber le liquide précédent dans de l'eau à la température ordinaire. Si on sature les solutions acides de myosine, ce n'est plus ce corps qui se précipite mais la syntonine. La syntonine diffère de la myosine en ce qu'elle ne se dissout pas dans les solutions de sel marin contenant moins de 10 à 12 p. 100 de ce sel. Aussi peut-on obtenir plus simplement la myosine en broyant de la chair avec de l'eau contenant 8 à 9 pour 100 de sel. On filtre, après 24 heures de contact, le liquide retiré par expression à travers un linge, et on précipite la myosine en faisant couler la liqueur dans de l'eau.

La liqueur qui reste après la coagulation de la myosine renferme, d'après Kühne, deux substances albuminoïdes, l'une coagulable à 75°, l'autre à 45° et des albuminates alcalins; des sels et notamment des phosphates; de l'acide lactique, des lactates; du sucre, diverses substances organiques appelées la créatine, la créatinine, l'acide inosique, l'inosite, la sarcosine, la sarkine, et la xanthine. Ce liquide est coagulable par la chaleur, coloré en rouge; il doit son acidité à de l'acide lactique et surtout à du phosphate acide de potasse, KO 2 HO, PhO^5 qu'on retire des muscles en les épuisant par de l'alcool dilué. Ce sel est beaucoup plus abondant chez les animaux dont le système osseux est bien développé que chez les animaux mous : ce qui porte à admettre que le phosphate de chaux des

os, 3 CaO, PhO^5, se forme dans l'organisme par l'action du phosphate acide sur le carbonate de chaux.

On admet généralement qu'il existe dans les muscles un acide spécial, qu'on a nommé l'*acide oléophosphorique*, et que cet acide est combiné à la soude.

D'après M. Dubois Reymond les muscles n'auraient de réaction acide qu'après la mort, et tant qu'ils sont contractiles leur réaction serait faiblement alcaline.

Dans certains cas pathologiques on y trouve de l'urée, de l'acide urique et divers autres produits.

COMPOSITION DE LA CHAIR MUSCULAIRE.

	MUSCLES PECTORAUX.	
	Homme.	Femme.
Eau	72,46	74,45
Fibre musculaire, vaisseaux, nerfs	16,83	15,54
Graisses	4,24	2,30
Substances extractives	2,80	3,71
Tissu cellulaire	1,92	2,07
Albumine soluble	1,75	1,93
	100,00	100,00

M. de Bibra.

La chair musculaire fournit de 2 à 8 pour 100 de cendres, formés surtout des phosphates alcalins et terreux (80 à 95 pour 100); on y trouve aussi du chlorure de sodium et du sulfate de soude.

Le bouillon, produit de la coction de la chair musculaire avec de l'eau, contient, d'après M. Chevreul,

Eau	988,57
Substances organiques desséchées dans le vide	12,70
Sels (phosphates, sulfates, chlorures à base de potasse, soude, chaux, magnésie et oxyde de fer)	3,23
	1004,50

413. **Créatine**, $C^8H^9Az^3O^4 2Aq$. **Créatinine**, $C^8H^7Az^3O^2$ **Sarcosine.** $C^6H^7AzO^4$. D'après M. Liebig.

la chair musculaire de bœuf renferme 0,69 créatine.
— de cheval — 0,72 —

Pour préparer la créatine on épuise la chair hachée avec de l'eau froide et on évapore les eaux. La liqueur filtrée et très concentrée fournit la créatine.

Ce corps se présente en prismes rectangulaires, sans saveur ni odeur, solubles dans 74 parties d'eau froide, et plus solubles dans l'eau bouillante.

Par l'ébullition avec les acides énergiques elle fournit de la créatinine,

$$HCl + C^8H^9Az^3O^4 = H^2O^2 + \underbrace{C^8H^7Az^3O^2,HCl.}_{\text{chlorhydrate de créatinine.}}$$

Ce chlorhydrate décomposé donne la créatinine, substance cristalline, alcaline, plus soluble que la créatine dans l'eau et dans l'alcool. La créatinine est susceptible de régénérer la créatine quand on la fait bouillir pendant un certain temps avec de l'oxyde de plomb.

Elle fournit avec le chlorure de zinc une combinaison très peu soluble dans l'eau froide. Suivant Neubaüer la créatine ne se trouve pas dans la chair, mais seulement la créatinine, et la créatine qu'on en retire provient d'une transformation de la créatinine. La créatinine existe aussi dans l'urine, dans les muscles des crustacés.

Lorsqu'on soumet à une ébullition prolongée la créatine avec un excès d'eau de baryte, il se produit une autre matière, nommée la *sarcosine :*

$$H^2O^2 + C^8H^9Az^3O^4 = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{urée.}} + \underbrace{C^6H^7AzO^4.}_{\text{sarcosine.}}$$

Ce corps cristallise en prismes du système rhombique, inco lores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. La sarcosine fond au-dessus de 100°, elle est volatile. Ce corps possède les caractères du glycocolle et de ses homologues (269.)

414. Acide inosique. — L'eau mère de laquelle on a retiré la créatine est acide, et répand l'odeur de bouillon. Ce liquide traité par la baryte fournit par l'évaporation des cristaux nacrés d'inosate de baryte, et la liqueur retient de l'inosite (329).

L'acide inosique a pour formule $C^{10}H^8Az^2O^{12}$.

Xanthine, $C^{10}H^4Az^4O^4$. — On broie les muscles et on les épuise successivement avec de l'alcool concentré et de l'eau. On

réunit ces liquides, et on les chauffe pour coaguler l'albumine et pour chasser l'alcool. On filtre, et on ajoute à la liqueur du sous-acétate de plomb. Le précipité est recueilli, lavé et décomposé par l'acide sulfhydrique en présence de l'eau. On fait bouillir la liqueur filtrée et on l'évapore. La xanthine se dépose en masse non cristalline. Elle est insoluble dans l'eau froide, dans l'alcool et dans l'éther. Elle forme avec les acides des sels souvent cristallisables, elle est précipitée, même en solution extrêmement étendue, par le sublimé corrosif.

Elle se dissout dans les liqueurs alcalines. Si l'on verse du chlorure de chaux dans une de ces solutions, on obtient un précipité verdâtre qui brunit puis qui disparaît. Cette réaction est assez sensible.

415. **Tissu osseux.** — Les os sont formés d'une partie minérale solide (70 p. 100 environ) et d'un tissu organique cartilagineux (30 p. 100), dans lequel on admet un principe, nommé l'*osséine*, susceptible de fournir de la gélatine en présence de l'eau bouillante. La matière osseuse est percée de cavités nombreuses. Les unes sont visibles à l'œil nu : ce sont les cellules des os plats, la cavité médullaire des os longs et les ouvertures par lesquelles les nerfs et les vaisseaux pénètrent dans ce tissu. Les autres sont des canaux extrêmement déliés qui sillonnent les os et y forment un réseau très complexe qui met en communication l'extérieur avec les points les plus intérieurs; ces canaux sont recouverts d'une membrane.

La cavité médullaire, et les cellules des os spongieux contiennent la moelle du tissu cellulaire et des vaisseaux. Les petits canaux ne renferment que des nerfs et des vaisseaux sanguins. La moelle est formée, d'après Berzélius, de

Graisse	96
Vaisseaux, membranes	1
Matières extractives	3
	100

Suivant M. Eylerch, la matière grasse de la moelle serait constituée par trois éthers de la glycérine dont les acides sont

l'acide palmitique,
l'acide médullique,
et l'acide élaïdique.

Le premier est de beaucoup le plus abondant.

La matière de l'os n'est pas homogène; elle est recouverte

par une membrane nommée le *périoste*. Quand on coupe un os, on aperçoit au microscope des cercles concentriques formés de lamelles dans lesquelles est une multitude de petits granules.

Des os privés de leur graisse et du périoste ont donné à Berzélius :

		Homme.
Partie minérale...	Phosphate de chaux $3CaO,PhO^5$....	53,04
	Carbonate de chaux..............	11,30
	Phosphate de magnésie............	1,16
	Soude, chlorure de sodium.........	1,20
Partie organique..	Cartilage entièrement attaquable par l'eau.........................	32,17
	Vaisseaux.......................	1,13
		100,00

L'osséine a pour caractère essentiel de se transformer en gélatine sous l'influence de l'eau bouillante; la membrane qui revêt les parois des canalicules osseux est formée par une substance albuminoïde insoluble dans l'eau bouillante. On trouve encore dans les os des corps azotés provenant des vaisseaux et des nerfs, et enfin des matières grasses.

Lorsqu'on traite un os par une solution alcaline étendue, l'osséine se dissout, et la matière minérale reste sans se désagréger.

La composition des os ne varie pas beaucoup avec l'âge, seulement la partie dure et compacte de l'os diminue et se trouve remplacée chez les vieillards par une partie spongieuse plus forte; de plus, l'os chez l'enfant est plus aqueux et plus élastique. On a remarqué chez les animaux que la proportion de carbonate de chaux paraît croître avec l'âge.

La composition des os varie à peine chez les différentes espèces animales; cependant les os des oiseaux et des mammifères herbivores sont plus riches en calcaires que les os des carnivores et des reptiles.

Les os des membres sont plus chargés de matières minérales que ceux du tronc, l'humérus et le fémur en contiennent plus que les autres os longs; ceux-ci contiennent moins de matières grasses que les os courts, les os plats sont les plus aqueux.

Suivant M. Frémy, les os ne se forment pas par une sorte d'incrustation de la partie minérale dans le tissu cartilagineux, comme on l'admet généralement, mais par la juxtaposition de

points osseux, car les parties rudimentaires des os du fœtus ont la composition des os arrivés à la plénitude de leur développement, et la composition de l'os varie à peine avec l'âge.

Les os servent à fabriquer le noir animal, le phosphore, et la gélatine. On en retire de la graisse. On les utilise dans la tabletterie.

416. **Gélatine.** — On sépare la partie organique de la partie minérale d'un os en le traitant par de l'acide chlorhydrique dilué ou même en l'enfermant avec de l'eau de Seltz. Les sels se dissolvent; la substance organique restant seule, on obtient un corps qui a conservé la forme de l'os, mais qui est flexible, jaunâtre, translucide. Cette substance, formée presque exclusivement d'osséine, durcit à la dessiccation, et redevient tendre et élastique en présence de l'eau. Soumise à l'action de l'eau bouillante, elle se transforme en gélatine. Nous avons vu que l'on pouvait extraire la gélatine des os en enlevant la matière minérale au moyen de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique (349). On fait usage aussi du procédé suivant. Les os sont d'abord traités par l'eau bouillante. La graisse se sépare, on l'enlève, on porte alors ces os dans des autoclaves, et on les soumet à une pression de plusieurs atmosphères : la gélatine se dissout presque en totalité, et la partie minérale reste insoluble. Ces os *dégélatinés* constituent un excellent engrais. La transformation de l'osséine est plus rapide avec l'os d'un jeune animal qu'avec celui d'un animal adulte.

L'osséine n'est pas combinée dans les os aux composés calcaires, car si l'on traite par l'eau bouillante quelques grammes d'os de vache et une quantité d'osséine égale à celle qui existe dans ce poids d'os, la transformation est aussi rapide dans un cas que dans l'autre pendant les premiers temps de l'ébullition.

La proportion de gélatine produite par l'os diminue alors; mais ce fait est dû à ce que les sels calcaires des couches extérieures préservent les parties intérieures de l'action de l'eau bouillante, car si l'on gratte la surface de l'os, l'attaque par l'eau bouillante recommence aussitôt.

Nous avons dit aussi que D'Arcet avait fondé de grandes espérances sur l'emploi de la gélatine dans l'alimentation parce que cette substance est très azotée et s'obtient à bas prix. On n'a pas tardé à reconnaître qu'elle n'a pas de valeur nutritive à elle seule. W. Edwards a fait un grand nombre d'expériences sur des chiens avec cette matière. Il a constaté que la gélatine, associée au pain, a une part effective dans les qualités de ce

régime et qu'une addition de bouillon en petite quantité à ce régime le rend susceptible d'entretenir la santé et de développer le corps.

La gélatine pure, $C^{12}H^{10}Az^{2}O^{4}$, desséchée est incolore ou à peine jaunâtre, élastique, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle se gonfle dans l'eau froide, et se dissout dans l'eau bouillante. Elle dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. La solution, en se refroidissant, se change en une masse gélatineuse, à moins qu'elle n'ait bouilli longtemps avec de l'eau, 1 pour 100 de gélatine suffit pour former une gelée. L'acide sulfurique la transforme en glycocolle (269). Elle forme avec le tannin un composé insoluble et imputrescible; cette action est la base du tannage : la peau très altérable est changée en cuir, qui est inaltérable. Cette matière qui a les plus grandes analogies avec la chondrine en diffère en ce qu'elle ne précipite pas par les acides, l'alun et les acétates de plomb.

On substitue le plus souvent aujourd'hui à la colle de poisson (349) la gélatine plus ou moins pure dont nous avons indiqué la préparation (349) et dans ce paragraphe.

417. *États pathologiques.* — Dans l'arthrite ou goutte, les articulations s'incrustent de concrétions, appelés *calculs arthritiques.*

Concrétions arthritiques.

Eau	10,3
Matière animale	19,5
Acide urique	20,0
Soude	20,0
Chaux	10,0
Chlorure de potassium	2,2
— de sodium	18,0
	100,0

(*Sébastien.*)

L'*exotose* est une affection dans laquelle des tumeurs osseuses se développent sur les os. Voici une analyse due à Lassaigne :

	Exotose.	Os environnant.
Substance organique	46,0	41,6
Phosphate calcaire	30,0	41,6
Carbonate calcaire	14,0	8,2
Sels solubles	10,0	8,6
	100,0	100,0

La *carie* des os est un état qui amène la destruction de la partie minérale de l'os sans enlever sensiblement de matière organique. On doit à M. de Bibra des recherches sur la composition des os pendant la carie.

	Tibia pris au point amputé.	Tibia pris à 6 centimètres de l'articulation.	Portion de l'astragale prise au milieu de la carie.
Substances minérales......	61,80	42,10	18,54
— organiques......	38,20	57,90	81,46
	100,00	100,00	100,00

Dans le *rachistisme* la partie minérale disparaît à tel point que les os deviennent incapables de soutenir le poids du corps. L'osséine s'altère aussi, car l'eau bouillante ne fournit plus de gélatine avec ces os.

Os d'un enfant rachitique, d'après M. Marchand.

	Vertèbres.	Fémur.	Radius.	Sternum.
Cartilages..................	75,22	72,20	71,26	61,20
Graisse.....................	6,12	7,20	7,50	9,34
Phosphate de chaux........	12,56	14,78	15,11	21,35
— de magnésie......	0,92	0,80	0,78	0,72
Carbonate de chaux.........	3,20	3,00	3,15	3,70
Sulfate de chaux........... — de soude............	0,98	1,02	1,00	1,68
Chlorure de sodium, fluorure de calcium, — fer, etc.	1,00	1,00	1,20	2,01
	100,00	100,00	100,00	100,00

Le tissu des os s'altère peu à peu après la mort; à la longue il ne reste plus que la partie minérale, mais cette action est très lente, car on trouve de la matière organique dans des os enfouis depuis plusieurs siècles. D'ailleurs, le milieu où ils gisent a une grande influence sur la rapidité de l'altération, soit par suite des infiltrations, soit par suite des réactions chimiques. On y rencontre quelquefois le phosphate de chaux sous forme d'apatite cristallisée (166). Le carbonate de chaux y est d'ordinaire plus abondant que dans les os frais, la proportion s'y élève jusqu'à 67 pour 100; il en est de même pour le fluorure de calcium. On y rencontre de la silice, de l'alumine, du fer provenant du sol voisin.

L'osséine qui n'a pas été détruite présente les caractères de l'osséine des os frais, elle fournit de la gélatine.

Tissu dentaire. — On distingue trois substances dans les dents : *l'ivoire*, qui en forme la masse principale; le *cément*, qui revêt le collet et la racine, et *l'émail*.

L'ivoire est une masse dont la structure est semblable à celle des os. Elle contient une cavité dans laquelle pénètrent les nerfs et les vaisseaux, et de laquelle partent des canalicules qui se ramifient et vont jusqu'à la surface de la dent. L'ivoire traité par un acide perd sa partie minérale, et laisse un résidu organique susceptible de donner de la gélatine.

Le cément possède la composition et la structure des os.

L'émail est dur et cassant. Il renferme près de 90 pour 100 de phosphate de chaux, du fluorure de calcium en quantité notable, seulement 2 à 6 pour 100 de substances organiques. Lorsqu'on le traite par de l'acide chlorhydrique étendu, le phosphate de chaux se dissout, et il reste des fibres prismatiques, qui ne sont pas attaquables par l'eau bouillante, et qui se comportent comme de l'épithélium. Berzélius a trouvé dans les dents :

Matière organique	28,0
Phosphate de chaux	64,4
— de magnésie	1,0
Carbonate de chaux	5,3
Chlorure de sodium, soude	1,3
Eau, matière animale, alcali	0,0
	100,0

Partie minérale d'aprés M. Frémy :

	Cendres.	Phosphate de chaux.	Phosphate de magnésie.	Carbonate de chaux.
Ivoire de la dent de bœuf	76,8	70,3	4,3	2,2
Cément	67,1	60,7	1,2	2,9
Émail	96,9	90,5	traces	2,2

Principes de l'œil. — La sclérotique se dissout presque complètement lorsqu'on la soumet à l'influence de l'eau bouillante, et la liqueur obtenue est une solution de gélatine ou de chondrine.

La cornée donne de la chondrine par l'action de l'eau bouillante. Elle contient, en outre, de la myosine (412) et un albuminate alcalin.

L'ébullition de la choroïde avec l'eau donne aussi de la gélatine.

Le cristallin a été analysé par Berzélius, qui y a trouvé

Eau	58,0
Matière albumineuse	35,9
Extrait aqueux et sels	2,4
— alcoolique	1,3
Membrane	2,4
	100,0

La matière albumineuse se coagule dans certains cas, et alors la cécité se produit en raison de l'opacité du cristallin (*cataracte*).

Lassaigne a soumis à l'analyse le cristallin opaque de l'œil d'un cheval, et y a rencontré :

Matière albumineuse coagulée	29,3
Phosphate de chaux	51,4
Carbonate —	1,6
Partie soluble dans l'eau	17,7
	100,0

L'*iris* est constitué surtout par de la fibrine.

La *rétine* est une expansion du nerf optique qui a la composition de la matière du cerveau :

Eau	92.90
Albumine	6,25
Substances grasses	0,85
	100,00

TRANSSUDATIONS. EXSUDATIONS.

418. On donne ce nom à des liquides produits par le passage du sang à travers les capillaires, ne renfermant que les matériaux du sérum sans aucun autre principe particulier. Les principaux sont l'humeur aqueuse de l'œil, les liquides du péritoine, de la plèvre, les produits des membranes séreuses, les suppurations des blessures, et les liquides formés par l'action des principes vésicants.

419. *Humeur aqueuse de l'œil.* — Berzélius a trouvé dans ce liquide :

Eau	98,10
Lactate, chlorure de sodium	1,15
Soude	0,75
	100,00

Il contient en outre un peu d'albumine, et encore n'est-ce pas absolument certain. D'autres transsudations renferment des proportions notables de ce corps; on en trouve 1 pour 100 dans les liquides du péritoine, 2 pour 100 dans ceux de la plèvre. D'après M. Lehmann, une transsudation est d'autant plus riche en albumine que la circulation est plus lente dans les capillaires.

On trouve du sucre, des corps gras, de la cholestérine, de la créatinine, et les sels du sang dans les transsudations.

Une transsudation contient toujours moins de principes solides que le sérum, parce que l'eau traverse plus facilement les membranes poreuses que les corps organiques. Les transsudations sont plus riches en matières salines qu'en substances organiques parce que les sels, étant cristallisés, sont plus diffusibles que les matières extractives.

420. On donne le nom d'*exsudations* à des liquides formés aux dépens du sang dans les capillaires à la suite d'une inflammation qui arrête la circulation de ce liquide.

Les exsudations diffèrent des transsudations en ce qu'elles renferment de la fibrine, beaucoup d'albumine, des globules du sang, et qu'elles sont plus ou moins épaisses.

Pus. — Le pus est un produit d'exsudation. Il est sécrété par les plaies ou par des tissus enflammés.

C'est un liquide jaunâtre, visqueux, neutre, ou alcalin si le pus est de mauvaise nature.

Il est formé, comme le sang, d'un liquide (*sérum*) dans lequel sont des corpuscules. Ceux-ci ont environ 1 centième de millimètre de diamètre; ils contiennent un liquide visqueux et un noyau enfermé dans une membrane. Les globules incolores du mucus, de la lymphe ressemblent à ces corpuscules; on les désigne tous sous le nom général de corpuscules *cystoïdes.*

Le pus s'acidifie en donnant naissance à de l'acide margarique, de l'acide butyrique et d'autres acides homologues; puis il se forme du sulfhydrate d'ammoniaque, et la masse entre en fermentation putride.

Le pus contient 15 à 16 pour 100 de principes solubles; le plus important est l'albumine. On y a signalé l'existence d'une substance appelée la *pyine;* mais suivant M. Lehmann ce corps serait un produit anormal. Il renferme généralement plus de sels solubles que le sérum du sang.

M. Bœdecker a trouvé dans un pus légèrement alcalin :

Eau	88,76
Albumine	4,38
Pyine	4,65
Corps gras et cholestérine	1,09
Chlorure de sodium	0,59
Autres sels alcalins	0,32
Phosphates terreux	0,21
	100,00

Certaines variétés de pus ont la propriété de donner une teinte bleue au linge. M. Fordos a découvert le principe de cette coloration : c'est une substance cristalline qu'il a nommée le *pyocyamine*.

Le pus se gonfle et prend l'aspect de la gélatine lorsqu'on le mélange avec de l'ammoniaque. Cette réaction le distingue du mucus.

Comme les experts ont souvent à donner leur avis sur les mélanges de tissus, sur les altérations en écritures sur les corps gras etc., nous avons cru devoir traiter de ces points.

ESSAI DES TISSUS.

S'il s'agissait simplement de distinguer des fibres végétales d'avec des fibres animales, rien ne serait plus simple : on les chaufferait dans un petit tube. Les matières animales laissent un charbon volumineux, dégagent de l'ammoniaque et répandent l'odeur de corne brûlée. Les matières végétales laissent un faible résidu et dégagent une vapeur acide. Mais on peut avoir à séparer les différentes fibres les unes des autres ; dans ce cas voici la manière d'opérer.

Il faut commencer par débarrasser le tissu de la matière colorante et de l'apprêt. A cet effet, on le tient pendant quelques minutes dans de l'eau bouillante contenant deux ou trois centièmes d'acide chlorhydrique. On répète ce traitement si le tissu paraît décharger beaucoup. Dans le cas où la couleur ne serait pas entièrement enlevée, on porterait l'échantillon dans un bain de carbonate de soude très étendu (2° Baumé environ), et on terminerait par un nouveau passage à l'acide. L'échantillon étant ainsi préparé, on le lavera à grande eau et on le laissera assez longtemps dans la salle où on opère pour que deux pesées successives fournissent le même nombre. Si on a pesé

l'échantillon avant ces traitements, la différence des poids donnera la quantité de teinture, d'apprêt et de matière qui a servi à charger le tissu. On opérera sur un échantillon pesant 3 à 4 gr.

1° **Laine et coton, soie et coton.** — L'échantillon précédent est introduit dans un bain bouillant de soude caustique marquant 9° B. On l'y laisse un temps variable avec la nature de la fibre et la contexture du tissu, mais qui ne dépassera pas 10 minutes. La fibre animale est dissoute et il reste le coton. On le retire avec soin, on le lave d'abord à l'eau acidulée puis à l'eau pure, on le sèche et on le pèse après l'avoir laissé un temps suffisant dans la même pièce pour que deux pesées consécutives accusent le même poids. La perte représente la laine ou la soie. L'expérience montre qu'il est bon d'ajouter au poids de coton trouvé 3 0/0, le coton étant légèrement attaqué par la lessive alcaline.

2° **Laine et soie.** — On doit à M. Persoz fils un excellent moyen de séparation qui consiste dans l'emploi du chlorure de zinc en solution concentrée et bouillante.

On prépare du chlorure de zinc, et on l'évapore en présence d'un excès d'oxyde de zinc afin d'enlever l'acide chlorhydrique libre, puis on filtre la solution et on l'évapore jusqu'à 60° B.

On place cette solution dans une capsule de porcelaine, et quand elle est bouillante on y introduit l'échantillon : la soie se dissout presque instantanément, et la laine reste inaltérée. On la retire avec un agitateur en verre et on la lave à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis à l'eau pure. Enfin on la sèche et on la pèse avec les précautions indiquées plus haut. Le bain peut servir à plusieurs essais parce que le chlorure de zinc dissout une grande quantité de soie.

3° **Laine, soie et coton.** — L'échantillon, privé des matières colorantes ou autres, est pesé, puis passé d'abord au bain de chlorure de zinc (2°) qui dissout la soie. Après avoir lavé, séché puis pesé la laine et le coton qui restent on les soumet à l'action de la soude caustique comme au 1°, on lave, on sèche et on pèse le coton non attaqué.

Si, au lieu d'opérer sur des tissus, on agissait sur des fils mélangés, il serait bon d'introduire l'étoffe dans un nouet en fil léger afin d'éviter toute perte de fibre.

4° **Soie ou laine d'avec chanvre ou lin.** — On traitera le tissu privé d'apprêt comme au 1°. La substance animale se dissout et les fibres végétales restent.

5° **Coton d'avec lin ou chanvre.** — L'apprêt étant enlevé,

et le tissu desséché puis pesé, on le plonge pendant 1 à 2 minutes dans l'acide sulfurique concentré et froid, puis on le lave, en le frottant, avec de l'eau pure, puis de l'ammoniaque. Le coton est changé en une matière gommeuse que l'eau entraîne, et il reste le chanvre ou le lin que l'on pèse (*Kindt*).

6° Lin, chanvre, phormium tenax et jute. — M. Vincent, inspecteur du service de santé de la Marine, a donné le moyen suivant, qui est d'un emploi commode et qui réussit bien. On plonge l'échantillon de filasse, fil ou tissu, dans une solution de chlore saturée. Si l'on doute que la chaîne et la trame soient formés de fils semblables, on ôte quelques fils sur les deux côtés d'un angle du petit carré de toile sur lequel on opère, afin de pouvoir juger isolément la coloration des fils en saillie sur les deux bords.

Après une minute d'immersion dans le chlore, on retire les échantillons, on les place sur une plaque de porcelaine, et on verse sur chacun d'eux un léger excès d'ammoniaque. Des colorations spéciales se prononcent aussitôt.

Les produits du *phormium tenax* prennent une coloration d'un rouge vif qui brunit en une minute.

Les chanvres de France rouis dans l'eau courante et le chanvre d'Italie acquièrent une teinte orangée qui se fonce en une minute sans atteindre la nuance et l'intensité de couleur que prend le phormium.

Les chanvres de France, préparés après un rouissage dans l'eau stagnante, prennent des teintes plus foncées que les précédents, mais qui ne peuvent se confondre avec les nuances rouge-vif du phormium.

Les lins de France rouis à l'eau courante ou stagnante acquièrent, après l'immersion dans le chlore, et au bout d'une minute de contact avec l'ammoniaque, une teinte plus faible que les chanvres. Cette nuance, toutefois, se rapproche assez de celle qui est développée sur le chanvre roui à l'eau courante pour qu'il reste des doutes si l'on n'avait pas reconnu de prime abord la teinte orangée que manifeste le chanvre.

Le coton donne des teintes extrêmement faibles. Les fibres textiles des plantes suivantes, *jute, agave americana et fœtida, hibiscus cannabinus, bohemeria, lagetto capsularis, asclepias gigantea* prennent avec les deux réactifs précédents des colorations d'un rouge violacé.

Si, après ces essais, il restait des doutes, on recourrait à l'emploi du microscope.

Emploi du microscope. — M. Vétillart a fait connaître un mode d'analyse des fibres de lin, de chanvre, de jute, de coton, de china-grass et de phormium tenax basé sur l'usage du microscope, et d'un petit nombre de réactifs. Cette méthode est très bonne, mais elle est d'un emploi difficile parce qu'elle repose surtout sur l'examen de la tranche des fibres, et je conseillerai de n'y recourir que lorsque tous les autres moyens auront été insuffisants. (*Un. Ph.* 1870, p. 179).

Je dois à l'obligeance de M. Mussat les caractères suivants que font très bien saisir les dessins qui les accompagnent. Ces dessins ont été pris à la chambre claire au niveau de la platine du microscope, avec l'objectif n° 3 et l'oculaire n° 1 de Nachet. Le résultat est sensiblement le même avec l'objectif n° 6 de Verick.

Le grossissement est de 315 diamètres.

Ces dessins sont tout à fait comparables entre eux. Pour faire ces essais on prendra donc un grossissement voisin de 300.

Lin.—Fibres creuses, très allongées, insensiblement atténuees

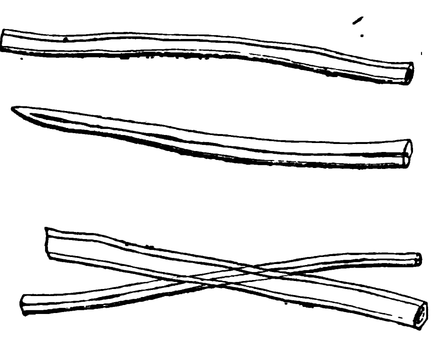


Fig. 121. — Lin de France.

aux deux extrémités. Parois épaisses limitant une cavité assez large. Diamètre général uniforme (*fig.* 121).

Chanvre. — Fibres creuses, très allongées, atténuées aux deux extrémités en pointes souvent dentelées d'un côté. Parois très épaisses; cavité très petite. Diamètre général très irrégulier présentant une succession de *renflements* séparés par des régions plus étroites. *Ces fibres sont toujours plus grosses que celles du lin* (*fig.* 122).

Coton. — Tubes plus ou moins longs suivant es variétés,

toujours aplatis, rubanés, à parois très minces, plus ou moins contournés, souvent roulés en hélice (*fig.* 123).



Fig. 122. — Chanvre de France.

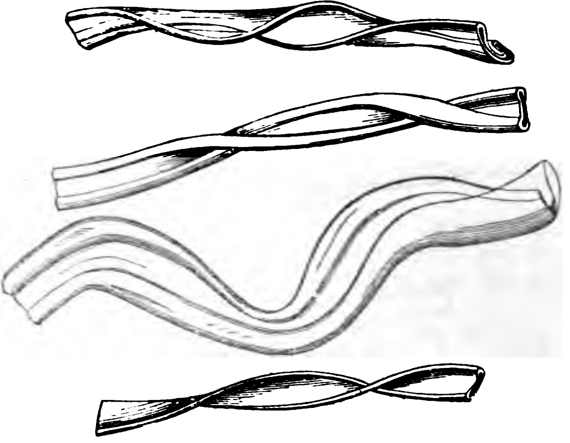


Fig. 123. — Coton.

Soie. — Fibres pleines, de grosseur assez variable, mais d'un diamètre assez régulier. Réfractent assez fortement la lumière transmise (*fig.* 124).

Laine. — Poils de grosseur variable suivant les animaux, et aussi suivant les différentes régions du même animal. Cellules épidermiques à bords très relevés, formant un réseau de lignes très nettes, *à mailles sensiblement équilatérales* sur les parties

vues de face, et produisant sur les bords *l'apparence de dentelures très manifestes.* — Fibres longitudinales du tissu sous-épidermique généralement bien visibles. — Diamètre assez peu uniforme (*fig.* 125).

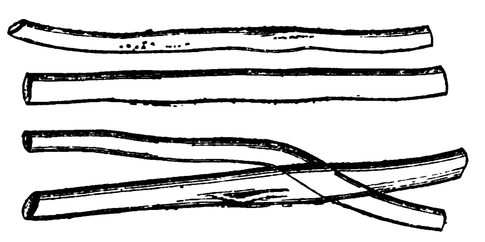


Fig. 124. — Soie.

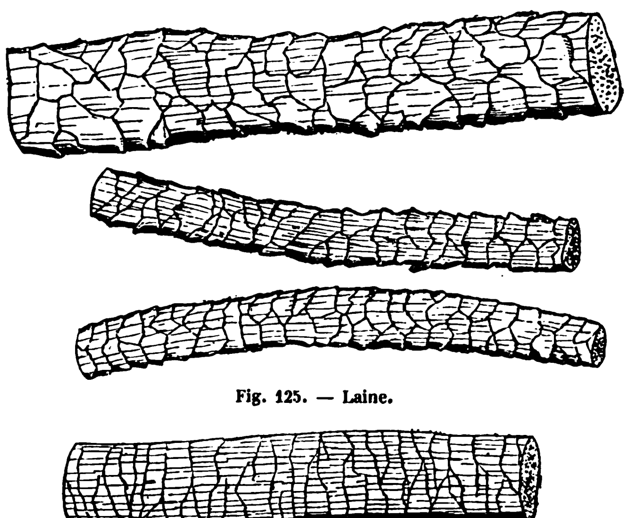


Fig. 125. — Laine.

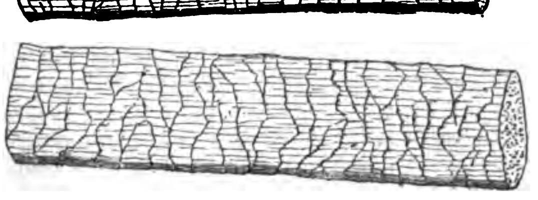


Fig. 126. — Poils de chèvre.

Poils de chèvre. — Poils de grosseur variable, mais en général supérieure à celle de la laine. Cellules épidermiques à bords peu ou pas relevés, donnant l'apparence d'un réseau de lignes très fines, souvent peu visibles, à *mailles très allongées dans le sens transversal* du poil. *Dentelures des bords presque nulles.* — Fibres longitudinales bien visibles. — Diamètre sensiblement régulier (*fig.* 126).

ESSAI DES ÉCRITURES ALTÉRÉES.

L'altération des écritures se fait 1° par *grattage*, 2° par *lavage* au chlore ou à des acides, etc.

1° On examinera avec soin s'il n'y a pas des déchirures, des éraillures, des parties moins épaisses dans le papier, et surtout des taches provenant de l'encre mal enlevée ou des caractères voisins que l'eau de lavage aura étendus.

2° La pièce, placée sur un verre, sera examinée à la loupe. On l'humectera d'eau avec un pinceau et on l'observera de nouveau; quelquefois des caractères invisibles d'abord apparaissent.

3° On placera la pièce humectée dans du papier buvard, et on la chauffera avec un fer chaud : on voit fréquemment des caractères se dessiner en *roux*.

4° On mouillera la pièce avec de l'eau, puis on l'épongera dans du papier buvard. On répétera ce traitement avec de l'alcool. Si le papier avait été gratté, l'eau et l'alcool enlèveraient l'alun, la sandaraque que le faussaire met souvent pour dissimuler l'amincissement du papier, et alors le papier, placé entre l'œil et la lumière, présenterait plus de transparence dans les points grattés.

5° Le papier légèrement humecté sera touché alors avec divers réactifs. Avant de les faire connaître disons qu'on trouve aujourd'hui, dans le commerce, une foule d'encres mal préparées. On peut ramener les encres à trois sortes principales : 1° l'encre ancienne formée par le tannin et le vitriol vert. Elle donne des caractères très noirs pénétrant dans le corps du papier. Elle a l'inconvénient de moisir facilement; 2° des encres violet-noir qui ont pour base le campêche additionné de sels de chrome, de fer, de cuivre. Elles ont l'avantage, si elles sont bien préparées, de moisir beaucoup moins que la précédente; 3° des encres très violettes qui sont faites avec des couleurs à base d'aniline (*violet Hofmann ou violet de méthylaniline*). Cette dernière classe d'encres devrait être absolument prohibée de

tout acte authentique, de toute pièce de commerce, car si on met du papier écrit avec cette encre dans de l'essence minérale, dans de l'éther alcoolisé, la couleur disparaît aussitôt.

Pour toucher avec les réactifs le papier suspect, on placera celui-ci sur une lame de verre et on appliquera le réactif avec une baguette en verre ou même avec un fil de verre fin si les caractères effacés se trouvent au milieu d'autres caractères surchargés.

Le réactif le plus indiqué est le prussiate jaune; il fait reparaître nettement en bleu verdâtre les caractères effacés provenant de l'encre au tannin et au fer, et quelquefois ceux qui ont été écrits avec l'encre au campêche. Pour préparer ce réactif on dissout 1gr de cyanure jaune dans 100gr d'eau et on y ajoute, au moment de s'en servir, une trace d'acide sulfurique.

Je préfère employer une solution *très étendue* de sulfhydrate d'ammoniaque. Les caractères reparaissent en noir. La réaction est très nette avec l'encre au tannin, elle réussit souvent avec l'encre au campêche.

Le troisième réactif servira pour l'encre au campêche, l'encre aux couleurs d'aniline et une encre au bleu de Prusse qu'on trouve quelquefois dans le commerce; c'est de l'acide chlorhydrique étendu de 3 à 4 volumes d'eau.

Les caractères au campêche reparaissent en rouge, ceux à l'aniline disparaissent tout à fait, et ceux au bleu de Prusse verdissent.

La coloration rouge produite par l'encre au campêche est très sensible, mais elle est fugace. Le mieux, dès qu'on l'a aperçue, est de mouiller d'eau avec un pinceau les caractères pour enlever l'excès d'acide, et de les toucher avec de l'ammoniaque ou un carbonate alcalin très étendus; les caractères prennent une teinte violacée moins sensible mais persistante. Si l'acide chlorhydrique a fait disparaître le peu de caractères qui restaient sans développer de coloration rouge, ils provenaient d'une encre aux dérivés d'aniline, et on en aura la preuve en exposant le papier à des vapeurs d'ammoniaque : aussitôt les caractères reparaîtront pour disparaître de nouveau si l'on prolonge l'action.

ANALYSE DES BEURRES, DES MARGARINES, DES GRAISSES.

Le beurre est d'abord fondu au bain-marie dans un vase conique à la température de 80 à 90° de façon que l'eau et la ca-

séine tombent au fond du vase; on filtre alors le beurre sur un filtre en papier ordinaire sans verser l'eau. La matière grasse étant refroidie, on tare exactement une capsule de porcelaine de 150cc de capacité puis on pèse exactement 10gr de beurre privé d'eau dans cette capsule qu'on dispose sur un bain-marie dont la température ne dépasse pas 85°. Le beurre fond : on y verse 25cc d'alcool à 75°, on continue à chauffer et l'on y ajoute 2 à 3gr au plus de soude caustique en plaques; on agite de temps en temps. La masse se trouble d'abord, puis s'éclaircit en dégageant une agréable odeur d'éther butyrique. Au bout de quelques instants d'éclaircie, on ajoute brusquement à l'aide d'une pipette quelques gouttes d'eau distillée pour voir s'il y a de la matière grasse non saponifiée ; auquel cas il se produirait un trouble; puis on continue à chauffer jusqu'à ce que l'addition d'eau distillée ne produise plus de trouble : ce qui montre que la saponification est complète.

On évapore alors à sec, toujours au bain-marie, opération qui demande plusieurs heures, quelquefois une journée tout entière. Quand le savon est sec, ce que l'on reconnait à ce qu'il s'émiette facilement sous la pression de l'agitateur, et n'a plus de translucidité, on verse dans la capsule environ 100 c.c. d'eau distillée, et on laisse le savon s'imbiber d'eau et finalement se dissoudre ; il ne faut pas l'agiter à ce moment parce que cela retarderait simplement la dissolution. La capsule ne doit pas quitter le bain-marie. Quand le savon est dissous, ce que l'on reconnait à ce qu'il a l'aspect d'un sirop, on ajoute de l'acide chlorhydrique pur (5 ou 6cc au maximum), jusqu'à ce que le liquide soit franchement acide au papier de tournesol, puis on laisse au bain-marie jusqu'à ce que les acides gras soient devenus bien clairs et ne présentent plus du tout de grumeaux. On doit laisser l'éclaircissement des acides gras s'accomplir tranquillement. Cette opération demande un temps variable, quelquefois plusieurs heures, mais ce dernier cas est rare. Lorsque les acides gras sont clairs, on enlève la capsule et on la laisse refroidir.

Les acides gras s'étant solidifiés, au bout de quelques heures on les transvase dans un verre de Bohême droit, de 150cc environ de capacité; on vide dans un verre le liquide qui se trouvait dans la capsule, en ayant soin de ne pas laisser échapper de petits grumeaux d'acides gras séparés du gâteau ; ceux-ci sont réunis dans le vase de Bohême au moyen d'un jet d'eau bouillante qui lave bien la capsule. Les acides gras sont lavés à

l'eau bouillante dans le verre de Bohême, jusqu'à ce que le liquide ne soit plus du tout acide au papier de tournesol : ce qui n'arrive quelquefois qu'après le douzième lavage. Pour ces lavages le vase de Bohême, contenant les acides gras et l'eau chaude, est placé dans un vase servant de bain-marie, et est maintenu ainsi pendant un quart d'heure à une demi-heure en agitant de temps en temps avec une baguette. Les acides gras sont refroidis sous une cloche.

Lorsque le liquide clair, décanté chaque fois et chaque fois remplacé par une nouvelle eau distillée, ne donne plus de coloration rouge au papier bleu de tournesol, *même après un quart d'heure de contact*, on transvase les acides gras du vase de Bohême dans une petite capsule de porcelaine tarée, on les dessèche au bain de sable en agitant fréquemment pour chasser complètement l'humidité, et on les pèse.

Les beurres purs donnent une quantité d'acides gras *insolubles* dans l'eau variant de 86.5 à 88 0/0 du poids de la matière grasse pure, tandis que toutes les autres graisses et huiles animales et la presque totalité des huiles végétales donnent de 95. 2 à 95.8 0/0 d'acides gras insolubles.

	Poids d'acides gras.	Point de fusion.
Beurre pur fin................	88,00	35°,7
Oléo margarine pure...........	95,00	40°,4
Mélange des deux à parts égales.	91,00	36°,4
Beurre pur (basse qualité).....	87,75	35°,7
Margarine (première qualité)...	95,75	40°,6
Margarine (dernière qualité)...	95,78	43°,4

ESSAI DES HUILES.

La méthode d'essai suivante est extraite d'un travail que M. Rémont a publié récemment sur les huiles employées dans l'industrie.

On rencontre dans ces huiles :

1° Des *huiles lourdes de schiste ou de pétrole*, insolubles dans l'alcool et inattaquables par les alcalis;

2° Des *huiles lourdes de résine*, insolubles dans l'alcool mais ne résistant pas complètement à l'action des alcalis à chaud;

3° Des *huiles grasses neutres*, le plus souvent d'origine animale, à peine solubles dans l'alcool, et saponifiables à chaud;

4° De l'*acide oléique*, connu dans le commerce sous le nom d'*oléine*, soluble dans l'alcool, saponifiable par les alcalis en solution étendue même à froid;

5° Enfin, la *résine ou colophane*, soluble comme le précédent dans l'alcool et les lessives alcalines mais en différant par l'aspect et la propriété qu'elle a d'agir sur la lumière polarisée.

Tout essai doit être précédé de l'examen des propriétés organoleptiques de l'échantillon, de la façon dont il se comporte sous l'influence de la chaleur, de la détermination de sa densité, etc.

ESSAI QUALITATIF

PREMIER TABLEAU.

Une partie d'huile agitée avec 4 parties d'alcool 85° centésimaux donne :	*Une solution complète.* On verse peu à peu de l'alcool jusqu'à ce qu'il y en ait 50 parties. On a :	*Une solution limpide.* La densité de l'échantillon à 15° :	*Varie entre* 900-905. Le produit n'agit pas sur la lumière polarisée.	*Acide oléique* ou *oléine* commerciale.
			Est supérieure à 905. Le produit agit sur la lumière polarisée.	*Acide oléique* mélangé de *résine*.
		Un trouble plus ou moins abondant se résolvant en gouttelettes huileuses.		*Acide oléique* renfermant au maximum 15 °/o de *produits insolubles* dans l'alcool (1).

Une partie d'huile agitée avec 4 parties d'alcool 85° centésimaux donne :	*Une solution fort incomplète.* On agite 10 centimètres cubes d'huile et 40 centimètres cubes alcool 85° et on abandonne au repos.	*Une très petite portion* de l'huile a été dissoute.	*Huiles lourdes de pétrole* ou *de résine*, ou *huile grasse pure* ou *mélangée* [2].
		Une portion notable de l'huile a disparu.	*Acide oléique* ou *résine* mélangées d'une forte proportion de *produits insolubles* dans l'alcool [3].

Dans les trois cas (1), (2) et (3) on saponifie l'huile comme l'a indiqué M. Dalican. Pour cela, on pèse 20 gr. d'huile qu'on chauffe jusqu'à ce qu'on soit arrivé à la température de 100°; à ce moment, on fait couler, en agitant, un mélange de 15cc d'alcool et 15cc de lessive de soude à 36° Bé et on continue de chauffer. Lorsque l'eau et l'alcool ont presque disparu on verse 150cc d'eau, environ, dans la capsule et on fait bouillir une demi-heure.

DEUXIÈME TABLEAU.

L'huile a conservé sa fluidité et lors de l'affusion d'eau s'est séparée nettement. Une portion de la solution aqueuse décantée, additionnée de SO^3HO donne :	*Un louche insignifiant.* L'huile n'a pas une densité supérieure à 0,920. Elle n'agit pas sur la lumière polarisée. Une goutte d'huile mise sur une assiette avec 3 gouttes de perchlorure d'étain anhydre ne donne pas de coloration violacée.		*Huiles lourdes de schiste ou de pétrole.*
	Un louche assez fort se résolvant en gouttelettes visqueuses répandant une odeur résineuse accentuée. L'huile agit sur la lumière polarisée. Traitée par le perchlorure d'étain, elle prend une coloration brune virant peu à peu au violet. La densité de l'échantillon est :	Supérieure à 0,975.	*Huile de résine.*
		Inférieure à 0,975	*Huile de résine* pure ou mélangée d'*huile de pétrole.*
L'huile s'est épaissie. La masse pâteuse après traitement à l'eau bouillante :	s'est dissoute complètement................		A
	s'est dissoute partiellement en laissant surnager des globules huileux..............		B

A. Dans ce cas, quoique la solution du savon soit complète, on peut être en présence d'huiles à peine attaquées par les alcalis, lorsqu'elles sont seules, mais qui sont dissoutes par le savon qui se forme, lorsqu'elles sont mélangées dans la proportion de 10 à 15 0/0, d'éléments saponifiables. On verse dans la solution savonneuse un petit excès d'acide sulfurique et on fait bouillir : les acides gras viennent surnager. On prend 1 partie de ces acides gras qu'on additionne peu à peu de 50 parties d'alcool 85° centésimaux, puis d' 1 ou 2 gouttes d'H Cl :

1° *Il se produit un trouble persistant* se résolvant en gouttelettes adhérentes aux parois, cela prouve que ces acides gras renferment de l'huile lourde, soit de pétrole, soit de résine; ces acides gras peuvent exister *initialement* dans l'échantillon essayé ou être le produit de la décomposition de l'*huile grasse* contenue dans cet échantillon; les résultats obtenus en suivant la marche indiquée dans le premier tableau auront édifié le chimiste sur ce point.

2° *Si la solution est limpide*, on est en présence *d'acides gras purs ou mélangés de résine;* ces acides gras proviennent d'une *huile grasse soit pure soit mélangée d'acide oléique;* comme précédemment le premier tableau renseignera exactement sur ce dernier point. Pour savoir si on est en présence de *résine,* on recherche d'abord si l'échantillon initial agit sur la lumière polarisée (ni les huiles grasses pures, ni les acides gras en provenant ne jouissent du pouvoir rotatoire). D'autre part, la densité des acides gras pourra donner de bonnes indications; seulement, comme ils sont solides à la température ordinaire, on les fera fondre.

M. Baudouin a publié un tableau des densités des acides gras de différentes huiles prises à la température de 30°; ces densités varient entre 0.892 et 0.900 sauf l'huile de lin dont les acides gras pèsent 0.910. Comme la résine a une densité supérieure à 1000, il s'ensuit qu'une faible proportion élève très sensiblement la densité des acides gras auxquels on l'ajoute et lorsque cette densité sera supérieure à 0.900, il y aura de grandes chances pour qu'on soit en présence d'un mélange.

B. Ce cas est le même que le précédent, seulement la proportion des éléments non saponifiables est supérieure à 15 0/0.

Séparation des huiles minérales et de résine des produits saponifiables. — Pour procéder à cette séparation on soumet le mélange à l'action de la soude; pour cela, dans un ballon à long col on introduit 20gr d'huile et un mélange de 15cc soude, 36°B et 15cc alcool, 90° cent.; on porte au B.M. et l'on maintient l'é-

bullition pendant une demi-heure, en agitant souvent. Au bout de ce temps le tout est versé sur un entonnoir à robinet; après repos suffisant, on décante la liqueur alcaline qui s'est réunie à la partie inférieure, et on la remplace par 15^{cc} d'eau bouillante; on agite et on décante après séparation bien nette du non-saponifiable qu'on recueille et qu'on pèse. La solution aqueuse de savon est chauffée, pour chasser l'alcool et, après refroidissement, additionnée de son volume de solution saturée de sel marin pur. Le savon est précipité en grumeaux fermes entraînant les dernières portions de non-saponifiable; puis on le sépare du liquide au milieu duquel il se trouve, en le jetant sur un entonnoir relié à une trompe.

La liqueur est saturée à l'aide d'acide sulfurique qui donne le plus souvent un trouble insignifiant; s'il se précipitait une matière floconneuse, on la recueillerait, pour la laver, la sécher et la peser; ce serait une preuve que le produit essayé renferme une matière résineuse.

Quant au savon se trouvant sur l'entonnoir, on le fait tomber dans une éprouvette où l'on verse du sulfure de carbone récemment distillé puis on agite doucement pour ne pas briser les grumeaux et on abandonne au repos. Le sulfure de carbone se réunit à la partie inférieure de l'éprouvette, on le décante à l'aide d'une pipette et on le remplace par une nouvelle portion; on agite, on laisse déposer, on décante, et ainsi de suite jusqu'à ce que le dissolvant se colore à peine. On termine en jetant sur un filtre et lavant une dernière fois. La solution sulfo-carbonique, renfermant en solution l'huile non saponifiable entraînée par le savon, est distillée lentement au bain-marie; le résidu non volatil est pesé; il doit avoir la même apparence que l'huile qui s'est séparée lors de la saponification. Le savon insoluble dans le sulfure de carbone, abandonné à l'air quelque temps, est séparé autant que possible du filtre sur lequel il se trouve. La portion qu'on ne peut enlever est dissoute en injectant, sur le filtre placé sur un entonnoir, de l'eau bouillante, qu'on reçoit dans une capsule où se trouve le savon séparé mécaniquement; celui-ci se dissout on porte peu à peu à l'ébulition pour chasser les dernières traces de sulfure de carbone. La solution savonneuse est additionnée d'acide sulfurique; les acides gras ou la résine ou bien les deux se séparent; on les lave, puis on les sèche et on les pèse.

FIN.

ERRATA.

Page 187, ligne 23; *lisez :* le même volume *au lieu de :* le volume.

Page 188, ligne 21; *lisez :* se décomposer sensiblement.

Page 190, ligne 16; *lisez :* solide *au lieu de :* liquide.

Page 281, lignes 24 et 25; *lisez :* l'argent, le cuivre, le zinc, le fer se trouvent à l'état de sulfures; le fer, le manganèse, l'étain, existent surtout sous forme de composés oxygénés.

Page 552, *lisez en titre :* Alcaloïdes naturels, *au lieu de :* alcaloïdes volatils, et l'inverse page suivante.

Page 627, ligne 14; *lisez :* dulcite *au lieu de :* acide mucique.

Page 630, ligne 3; *lisez* . à 30⁰ *au lieu de* 3.

TABLE DES MATIÈRES.

CHIMIE MINÉRALE.

CHIMIE ORGANIQUE.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

INDEX.

D

N

O

P

Q

R

S

T

FIN DE L'INDEX.

a

